

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年10月 4日

Kimi IKEDA, et al. Q77798  
HEAT-SENSITIVE RECORDING MATERIAL  
CONTAINING OXONOL DYE  
Date Filed: October 6, 2003  
Darryl Mexic (202) 293-7060  
1 of 1

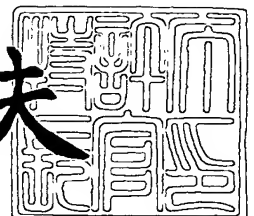
出願番号  
Application Number: 特願2002-291849  
[ST. 10/C]: [JP 2002-291849]

出願人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2003年 9月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3074872

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03888

【提出日】 平成14年10月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 池田 貴美

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 植木 志貴

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100084995

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 加藤 和詳

    【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要



R<sup>6</sup>は、互いに同一であっても異なってもよいが、同時に水素原子であることはない。R<sup>7</sup>は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアルキルチオ基、置換若しくは無置換のアリールチオ基、ハロゲン原子、又は置換アミノ基を示す。X<sup>-</sup>は、酸アニオンを示す。nは、1～4の整数を示す。]

【請求項6】 オキソノール染料が、ジアゾニウム塩化合物を含有する層に含まれているものである請求項1～5の何れか1項記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジアゾニウム塩とカップラーを発色成分とするジアゾ発色系の感熱記録材料に関し、詳しくは、緑色のステインの問題が解消され、地肌の白色度が高い感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

ジアゾニウム塩は、一般に非常に化学的活性の高い化合物であり、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する、いわゆるカップラーと呼ばれる化合物と反応して容易にアゾ染料を形成すると共に、感光性をも有し、光照射によって分解し、その活性を失う。

【0003】

そこで、ジアゾコピーに代表される光記録材料として利用されている（例えば、非特許文献1参照）ほか、最近では、画像の定着が要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾニウム塩とカップラーとを含む記録層を設けた記録材料を、画像信号に従って加熱・反応させ、画像形成した後、光照射して画像を定着する光定着型の感熱記録材料が提案されている（例えば、非特許文献2参照）。

【0004】

ジアゾニウム塩化合物とカップラーを含有する感熱記録材料においては、種々の

ステインが発生することがあり、その色相は黄色の場合が多いが、緑色の場合もある。

【0005】

【非特許文献1】

日本写真学会編「写真工学の基礎－非銀塩写真編－」コロナ社（1982）p.89～117、p.182～201

【非特許文献2】

佐藤弘次ら、画像電子学会誌第11巻 第4号（1982）p.290～296

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、感熱記録材料の緑色のステインの問題を解決すること目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

斯かる実状に鑑み、本発明者は鋭意研究を行った結果、感熱記録材料にオキソノール染料を含有せしめれば、緑色のステインの問題が解決され、地肌の白色度が高くなることを見出し本発明を完成した。

すなわち、本発明は次のものを提供するものである。

【0008】

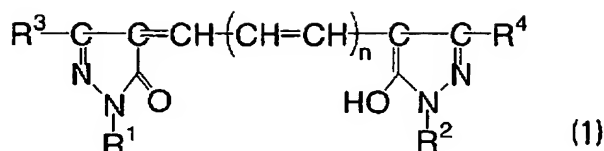
<1> 支持体上に、ジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩と反応して発色させるカプラー化合物を含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、オキソノール染料を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【0009】

<2> オキソノール染料が下記一般式（1）で表されるものである<1>記載の感熱記録材料。

【0010】

## 【化3】



## 【0011】

〔一般式(1)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、各々独立にアルキル基、アリール基、置換アリール基又は基 $\text{COOR}$ （ここで $\text{R}$ は、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す）を示し、 $n$ は0、1又は2を示す。〕

## 【0012】

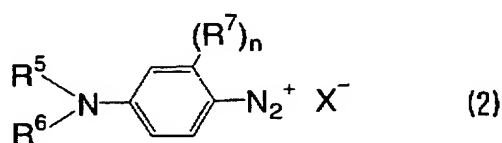
<3> 一般式(1)中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ が解離性プロトンを有する置換基又はその塩を有する置換アリール基である<2>記載の感熱記録材料。

<4> ジアゾニウム塩化合物がマイクロカプセルに含有されていることを特徴とする<1>、<2>又は<3>記載の感熱記録材料。

<5> ジアゾニウム塩化合物が次の一般式(2)で表されるものである<1>～<4>の何れか1項記載の感熱記録材料。

## 【0013】

## 【化4】



## 【0014】

〔一般式(2)中、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を示す。ただし、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、互いに同一であっても異なってもよいが、同時に水素原子であることはない。 $\text{R}^7$ は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアルキルチオ基、置換若しくは無置

換のアリールチオ基、ハロゲン原子、又は置換アミノ基を示す。X<sup>-</sup>は、酸アニオンを示す。nは、1～4の整数を示す。]

<6>オキソノール染料が、ジアゾニウム塩化合物を含有する層に含まれているものである<1>～<5>の何れか1項記載の感熱記録材料。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の感熱記録材料は、緑色のステインの問題を解決するためオキソノール染料を含有せしめたことを特徴とする。

以下、本発明の感熱記録材料について詳細に説明する。

#### 【0016】

本発明の感熱記録材料は、支持体上に少なくとも一層の感熱記録層を有してなり、必要に応じて保護層、中間層等の他の層が設けられていてもよい。

本発明において、オキソノール染料は、何れの層に含有せしめてもよいが、ジアゾニウム塩化合物を含む層、すなわち感熱記録層に含有せしめることが好ましい。

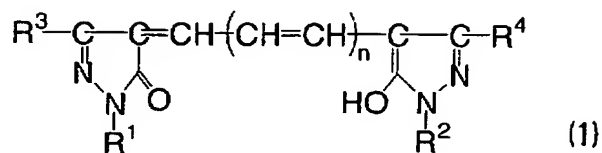
#### 【0017】

<オキソノール染料>

本発明で用いるオキソノール染料は、特に限定されないが、下記一般式(1)で表されるものが好ましい。

#### 【0018】

##### 【化5】



#### 【0019】

[一般式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立にアルキル基、アリール基、置換アリール基又は基COOR(ここでRは、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す)を示し、nは0、1又は2を示す。]



## 【0020】

一般式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R$ で示されるアルキル基としては、総炭素数1～10のアルキル基が好ましく、総炭素数1～5のアルキル基がより好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 $t$ -オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、 $n$ -ヘキサデシル基、2-ヘキシルデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘニコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、1, 1-ジメチルエチル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基等が挙げられる。

## 【0021】

一般式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R$ で示されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。置換アリール基の置換基としては、例えば、アルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシル基、ヘテロ環基、カルボキシル基等が好適に挙げられる。

## 【0022】

該置換アリール基としては、総炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えば、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-フェニルフェニル基、4-フェニルフェニル基、2-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、4-ブromoフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-ブトキシフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、3-ヘキシルオキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-ヘキシルオキシフェニル基、4-(3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ)フェニル基、2-フェノキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、2-メトキシカルボニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、3-ブトキシカルボニルフェニル基、2-ア

セタミドフェニル基、4-アセタミドフェニル基、4-シアノフェニル基、2-オクチルスルホニルフェニル基、4-オクチルスルホニルフェニル基、2-ジブチルアミノカルバモイルフェニル基、4-ジブチルアミノカルバモイルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、2,5-ジオクチルオキシフェニル基、2,4-ジヘキシルオキシフェニル基、2,3-ジメトキシフェニル基が挙げられる。

#### 【0023】

一般式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ が解離性プロトンを有する置換基又はその塩を有する置換アリール基である化合物は特に好ましい。解離性プロトンを有する置換基としては、 $\text{COOH}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ が好ましい。また、解離性プロトンを有する置換基の塩としては、 $\text{COONa}$ 、 $\text{COOK}$ 、 $\text{SO}_2\text{K}$ 、 $\text{SO}_3\text{Na}$ 等が好ましい。

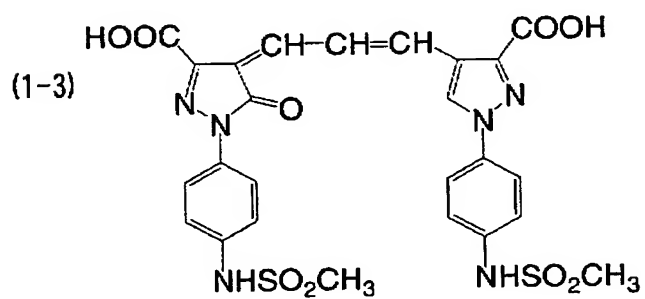
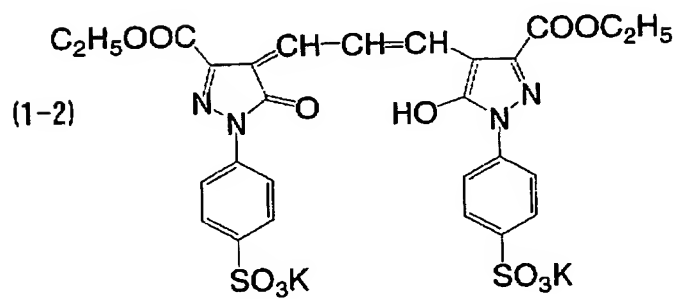
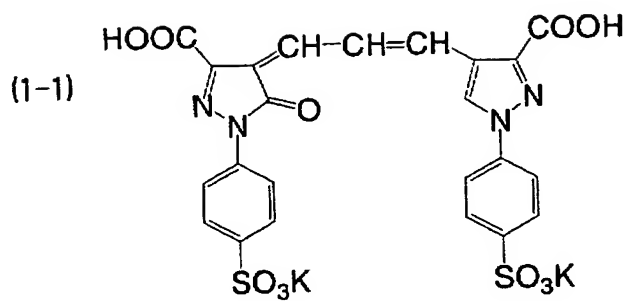
#### 【0024】

本発明の感熱記録材料において、オキソノール染料の使用量は、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2$ が好ましく、特に $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2$ が好ましい。

本発明に用いるオキソノール染料の具体例を以下に挙げる。

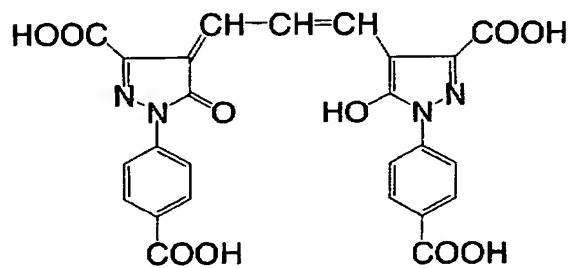
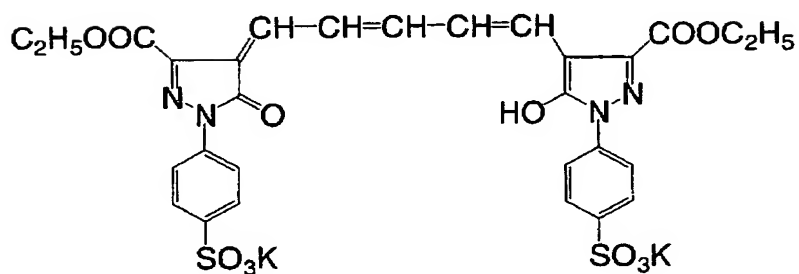
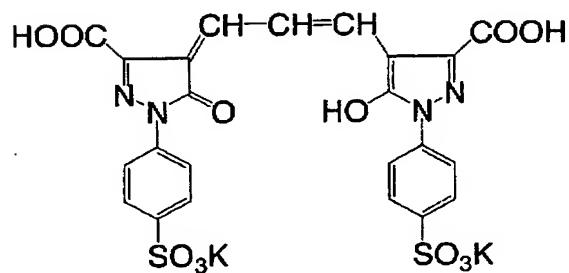
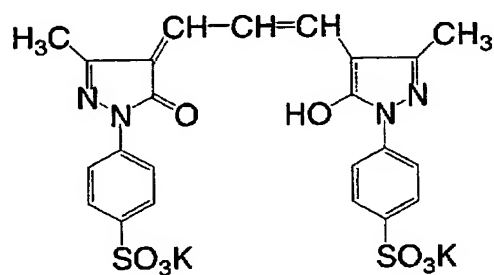
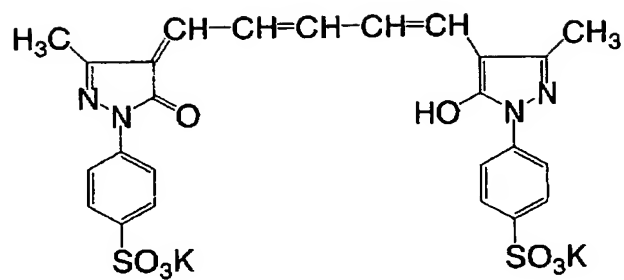
#### 【0025】

【化 6】



【 0 0 2 6 】

## 【化7】



## 【0027】

更に、本発明に用いるオキソノール染料の具体例は国際特許WO 88/047

94号、ヨーロッパ特許EP0274723A1号、同276, 566号、同299, 435号、特開昭52-92716号、同55-155350号、同55-155351号、同61-205934号、同48-68623号、米国特許第2527583号、同3486897号、同3746539号、同3933798号、同4130429号、同4040841号、特願平1-50874号、同1-103751号、同1-307363号等に記載されており、合成法もこれらに記載されている。

### 【0028】

#### 〈感熱記録層〉

本発明に係る感熱記録層は、ジアゾニウム塩化合物と、該ジアゾニウム塩と反応して発色させる少なくとも一種のカプラーとを含有してなり、必要に応じて他の成分を含有していてもよい。

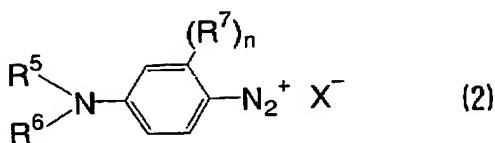
### 【0029】

#### —ジアゾニウム塩—

本発明におけるジアゾニウム塩化合物は従来公知のものが使用できるが、本発明においては、色素の色相、画像保存性、画像定着性の点で、下記一般式(2)で表されるジアゾニウム塩化合物を用いることが好ましい。

### 【0030】

#### 【化8】



### 【0031】

一般式(2)において、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は、各々独立に、水素原子、置換若しくは無置換アルキル基、又は置換若しくは無置換アリール基を表す。 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、互いに同一でも異なってもよいが、同時に水素原子であることはない。 $\text{R}^7$ は、水素原子、置換若しくは無置換アルキル基、置換若しくは無置換アリール基、置換若しくは無置換アルコキシ基、置換若しくは無置換アリールオキシ基、置換

若しくは無置換アルキルチオ基、置換若しくは無置換アリールチオ基、ハロゲン原子、又は置換アミノ基を表す。X<sup>-</sup>は、酸アニオンを表す。nは、1から4までの整数を表す。また、R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0032】

前記R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>がアルキル基である場合、総炭素数1～30のアルキル基が好ましく、直鎖、分岐鎖、環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基等が挙げられる。置換基はさらに置換基を有していてもよい。このような置換若しくは無置換のアルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、sec-ペンチル、ヘキシル、メトキシエチル、エトキシエチル、アセトキシエチル基等が挙げられる。

#### 【0033】

前記R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>がアリール基である場合、総炭素数6～30のアリール基が好ましく、フェニル、ナフチル基等が挙げられる。アリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミノ基、カルバモイル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基等が挙げられる。置換基はさらに置換基を有していてもよい。

#### 【0034】

前記R<sup>7</sup>がアルコキシ基である場合、総炭素数1～25のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、1-エチルプロポキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。アルコキシ基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミノ基、カルバモイル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル

基、アシルアミノ基等が挙げられる。

#### 【 0 0 3 5 】

前記 R<sup>7</sup> がアリールオキシ基である場合の例としては、フェノキシ基、ナフトキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミノ基、カルバモイル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基等が挙げられる。

#### 【 0 0 3 6 】

前記 R<sup>7</sup> がアルキルチオ基である場合のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 3 0 のものが好ましく、直鎖、分岐鎖、環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミノ基、カルバモイル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基等が挙げられる。このような置換又は無置換のアルキルチオ基の例としては、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ブチルチオ、ペンチルチオ、s e c - ペンチルチオ基等が挙げられる。

#### 【 0 0 3 7 】

前記 R<sup>7</sup> がアリールチオ基である場合のアリール基としては、炭素数 6 ~ 3 0 のものが好ましく、そのようなアリールチオ基としては、フェニルチオ、ナフチルチオ基等が挙げられる。アリールチオ基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミノ基、カルバモイル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基等が挙げられる。置換基はさらに置換基を有していてもよい。

#### 【 0 0 3 8 】

前記 R<sup>7</sup> がハロゲン原子である場合の例としては、フッ素、塩素、臭素及び沃素等が挙げられる。

#### 【 0 0 3 9 】

前記 R<sup>7</sup> が置換アミノ基である場合、置換基としては、アルキル基、アリール

基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールスルホニル基を挙げることができ、その具体例は、 $R^7$ がアルキル基又はアリール基である場合の具体例と同じである。2つの置換基は同一でも異なってもよい。また、置換基は一つ（即ち、他方は水素原子）であってもよい。置換基はさらに置換基を有していてもよい。

#### 【0040】

一般式(2)で表されるジアゾニウム塩化合物のベンゼン環は、前記 $R^7$ で表される基により、複数個置換されていてもよい。即ち、前記一般式(2)において、 $n$ は、1～4の整数を表し、1～2であるのが好ましい。

#### 【0041】

一般式(2)において、酸アニオン( $X^-$ )の $X$ の例としては、総炭素数1～20のパーフルオロアルキルカルボン酸（例えば、パーフルオロオクタン酸、パーフルオロデカン酸、パーフルオロドデカン酸）、総炭素数1～20のパーフルオロアルキルスルホン酸（例えば、パーフルオロオクタンスルホン酸、パーフルオロデカンスルホン酸、パーフルオロヘキサデカンスルホン酸）、総炭素数7～50の芳香族カルボン酸（例えば、4, 4-ジ-*t*-ブチルサリチル酸、4-*t*-オクチルオキシ安息香酸、2-*n*-オクチルオキシ安息香酸、4-*n*-ヘキサデシル安息香酸、2, 4-ビス-*n*-オクタデシルオキシ安息香酸、4-*n*-デシルナフトエ酸）、炭素数6～50の芳香族スルホン酸（例えば、1, 5-ナフタレンジスルホン酸、4-*t*-オクチルオキシベンゼンスルホン酸、4-*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸）、4, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ナフトエ酸、テトラフッ化ホウ酸、テトラフェニルホウ酸、ヘキサフルオロリン酸等が挙げられる。その中でも、炭素数6～16のパーフルオロアルキルカルボン酸、総炭素数6～16のパーフルオロアルキルスルホン酸、総炭素数10～40の芳香族カルボン酸、炭素数10～40の芳香族スルホン酸、テトラフッ化ホウ酸、テトラフェニルホウ酸、ヘキサフルオロリン酸等が好ましい。

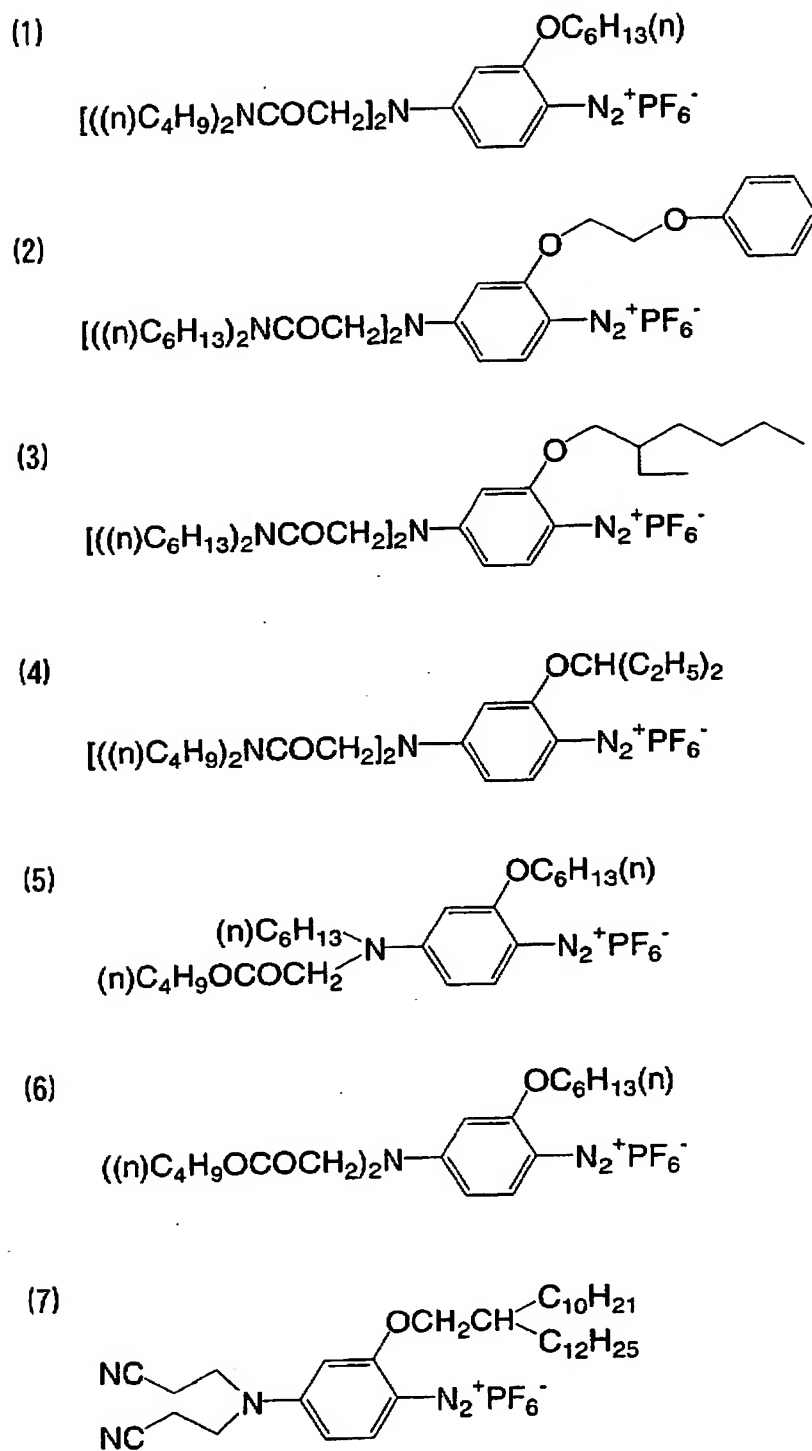
#### 【0042】

前記一般式(2)で表されるジアゾニウム塩化合物の具体例（例示化合物1～70）を下記に示すが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。



【0043】

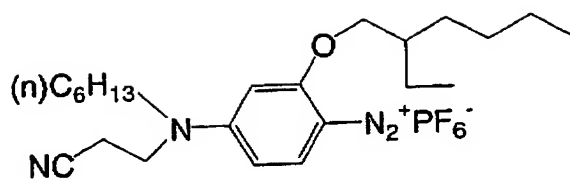
【化9】



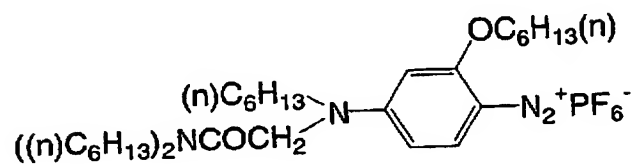
【0044】

## 【化 10】

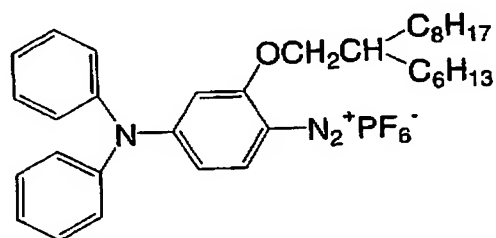
(8)



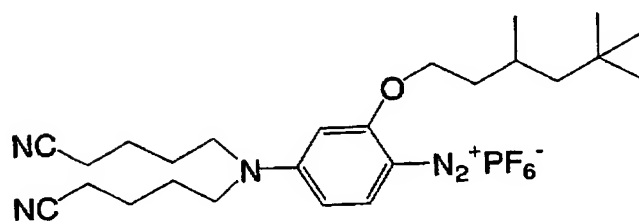
(9)



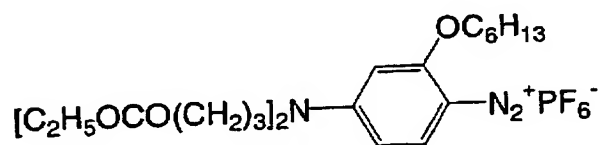
(10)



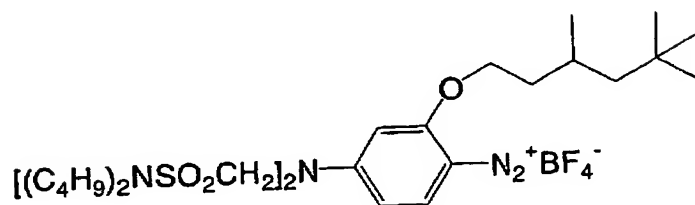
(11)



(12)

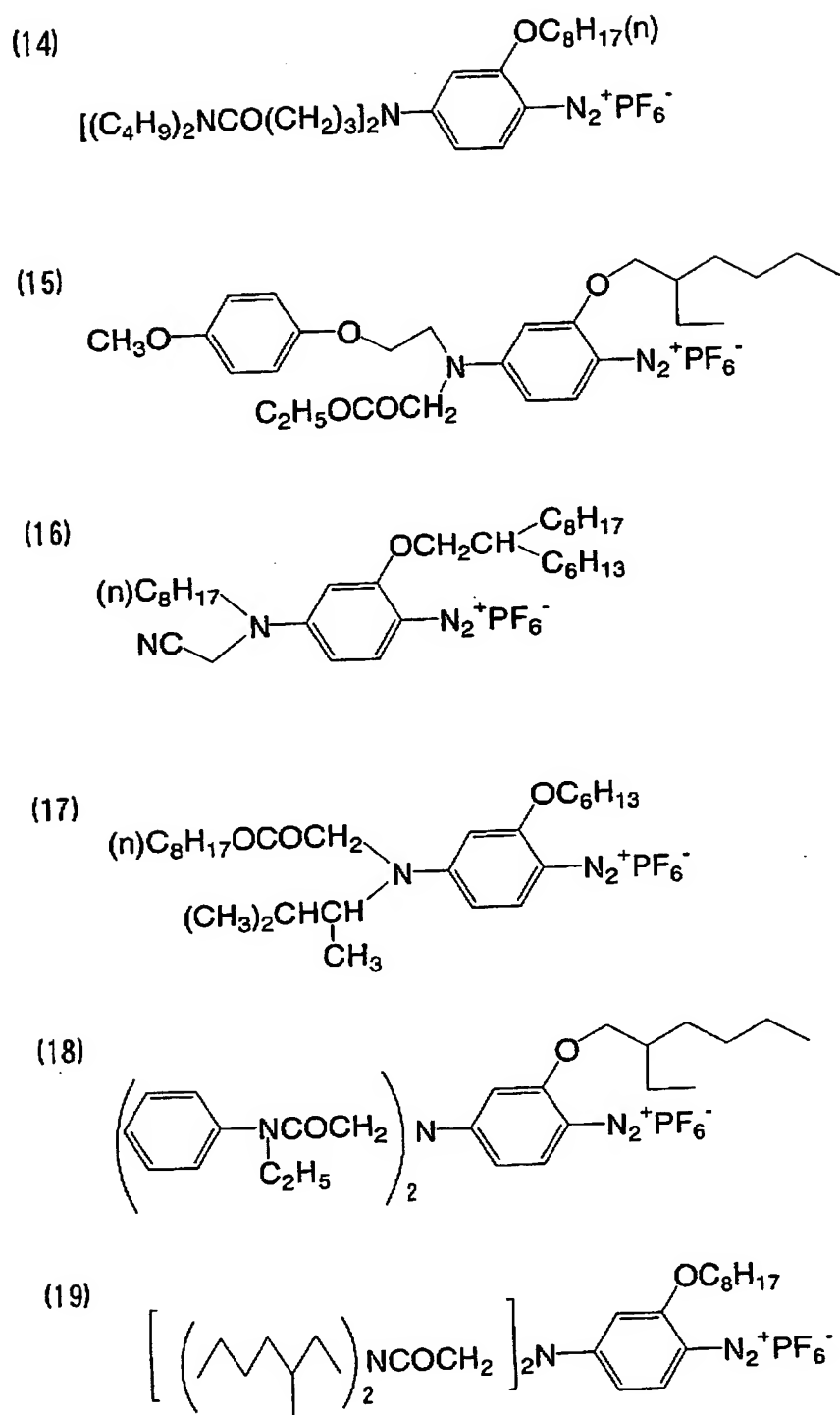


(13)



## 【 0 0 4 5 】

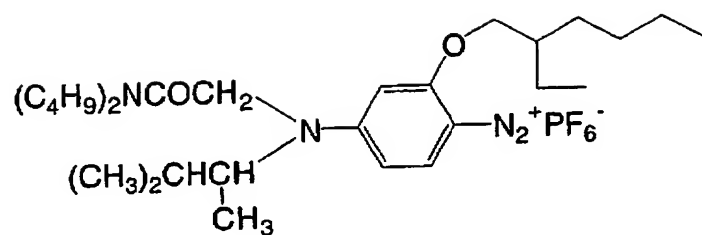
## 【化 11】



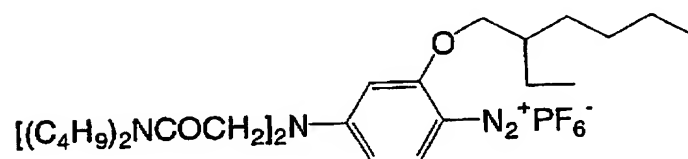
【0046】

## 【化 12】

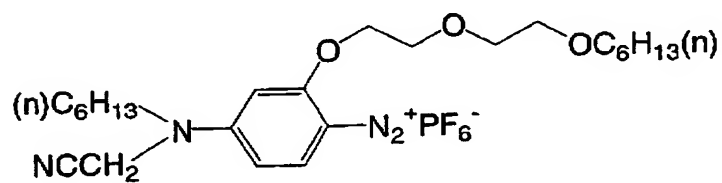
(20)



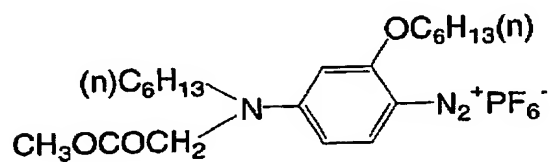
(21)



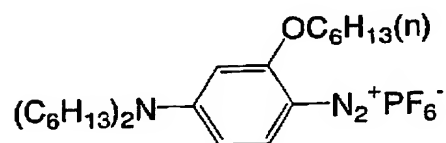
(22)



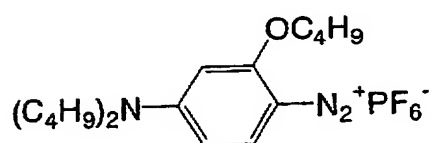
(23)



(24)



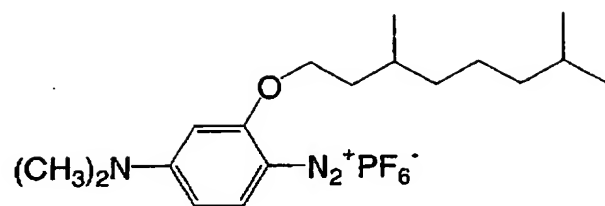
(25)



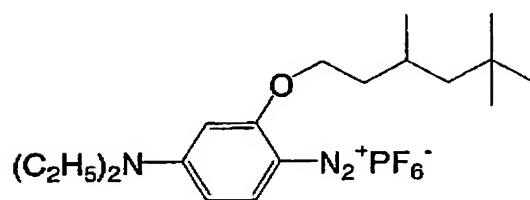
## 【0047】

## 【化 13】

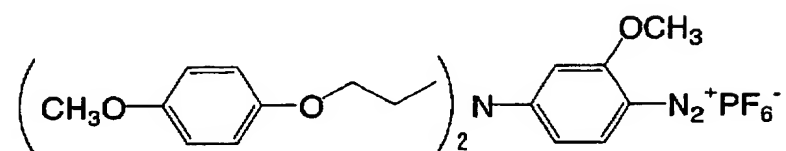
(26)



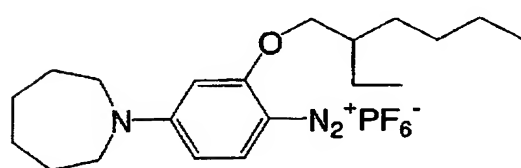
(27)



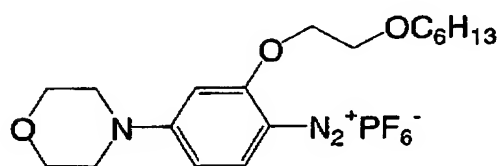
(28)



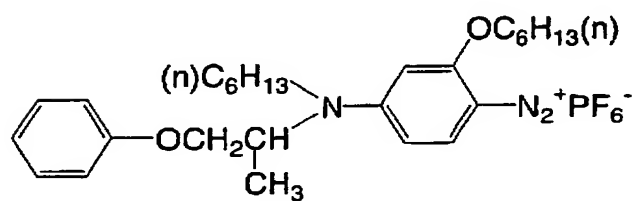
(29)



(30)

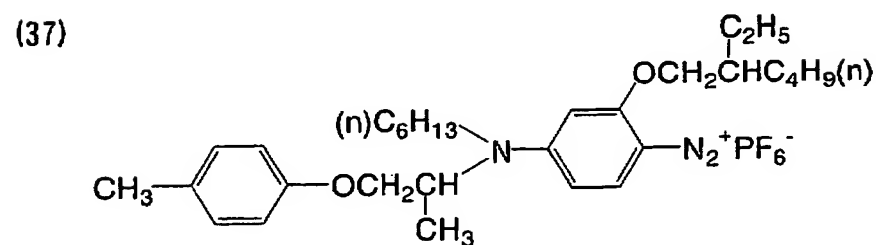
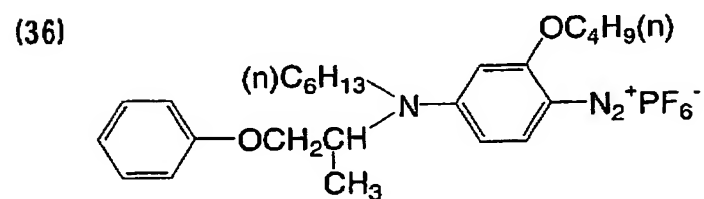
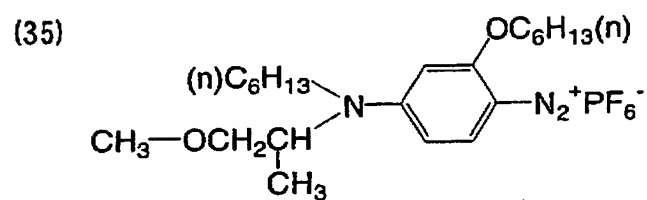
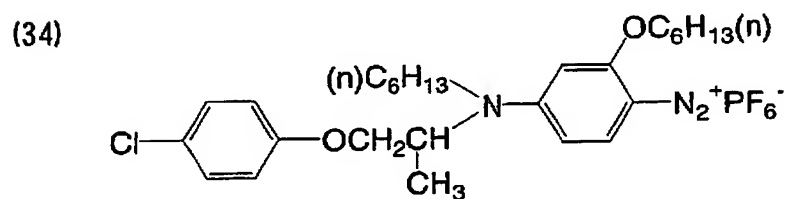
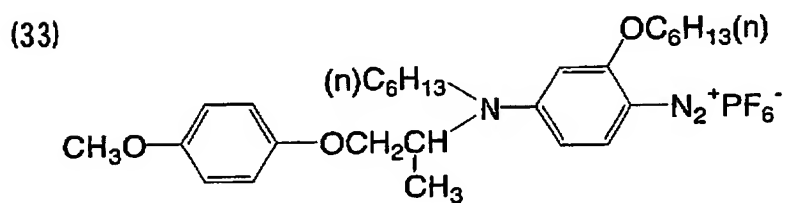
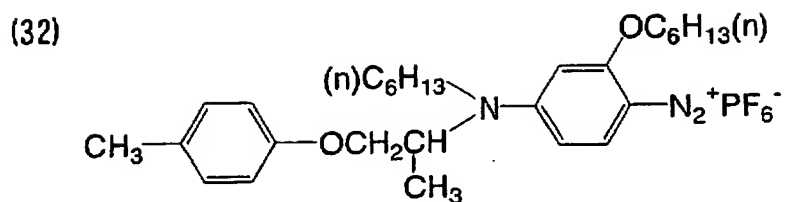


(31)



【 0 0 4 8 】

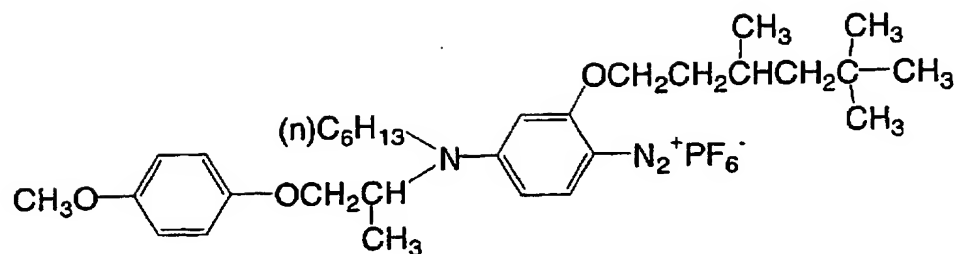
【化 1 4】



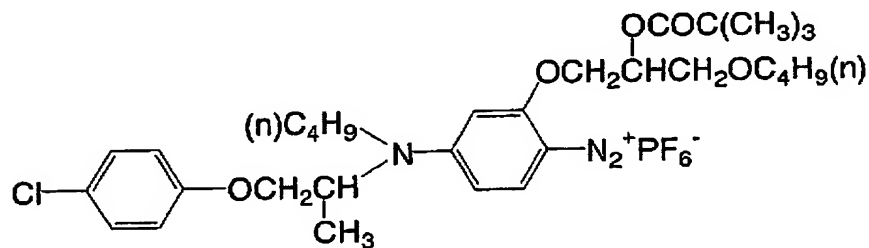
【0049】

【化 15】

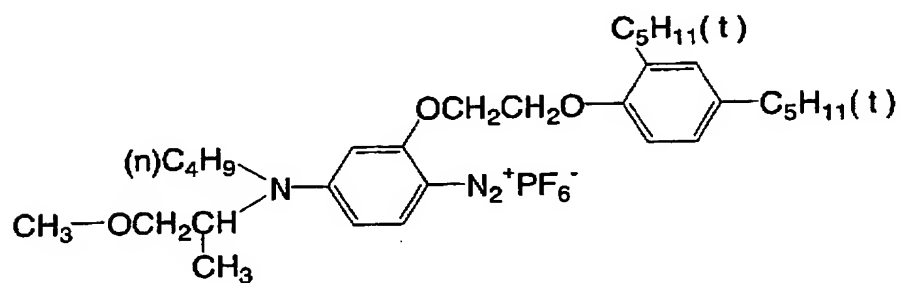
(38)



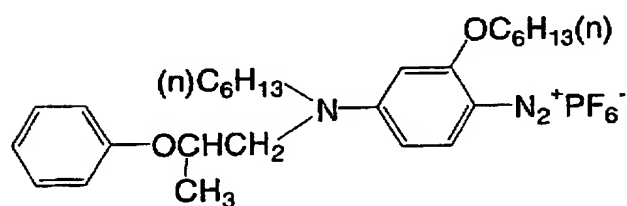
(39)



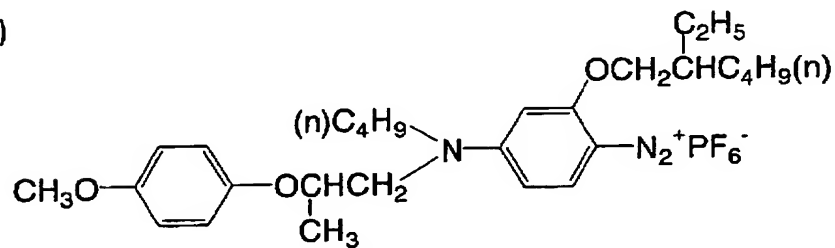
(40)



(41)

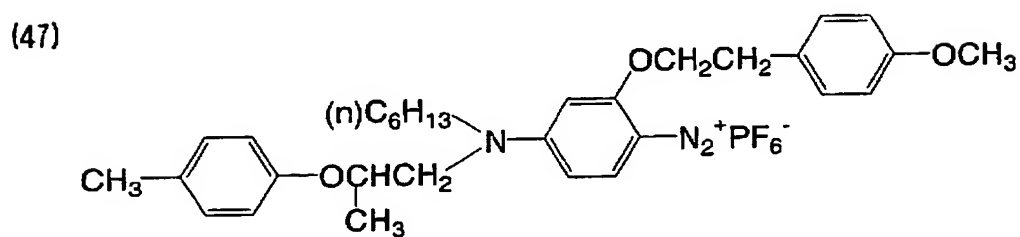
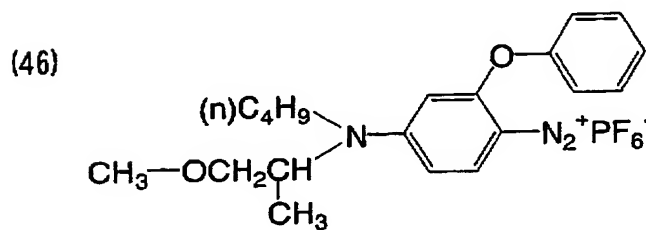
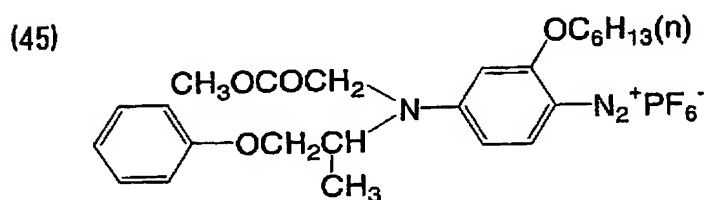
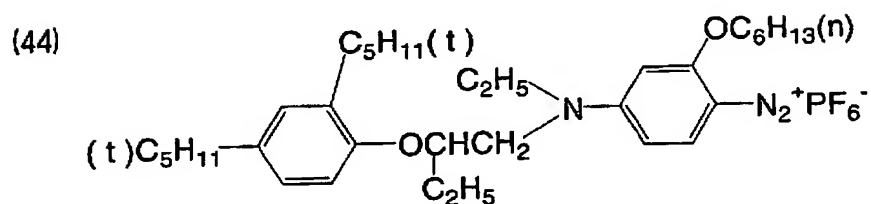
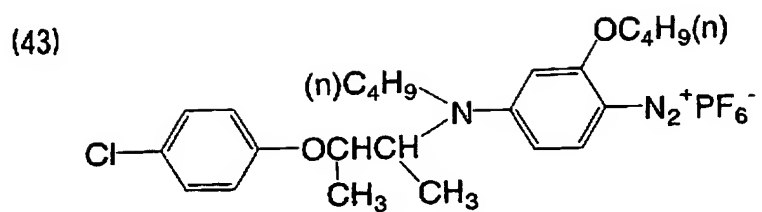


(42)



【 0 0 5 0 】

## 【化 16】

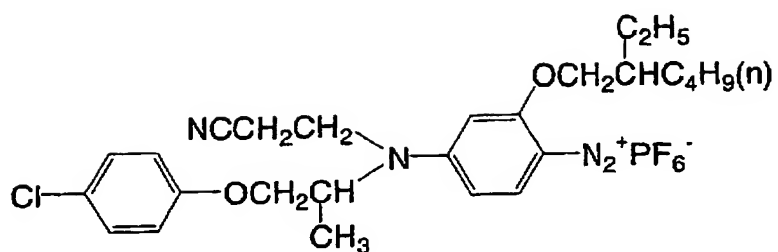


【 0 0 5 1 】

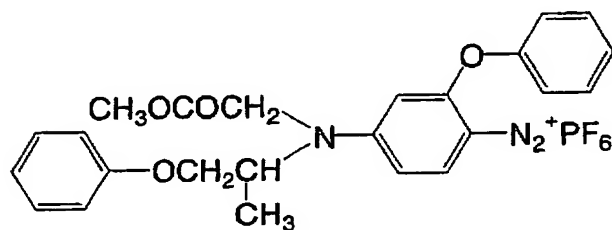


【化 17】

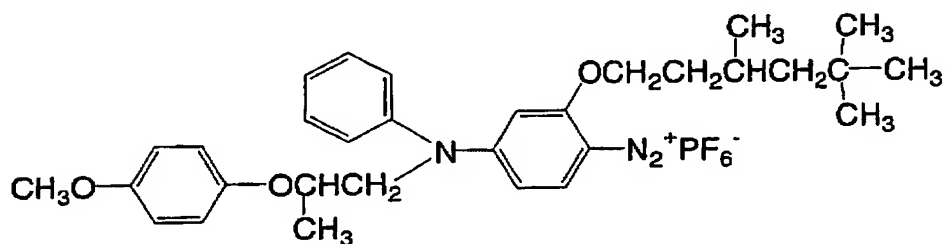
(48)



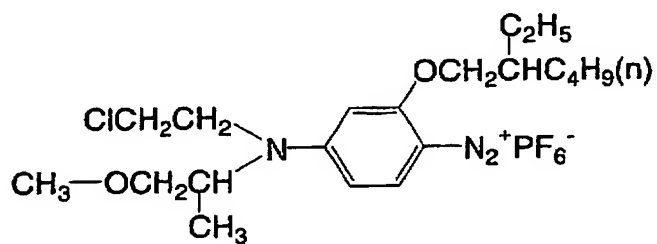
(49)



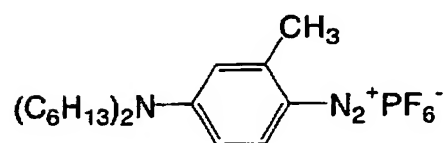
(50)



(51)



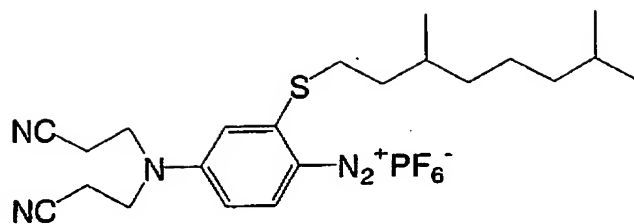
(52)



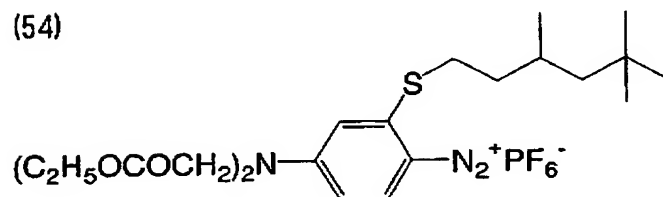
【 0 0 5 2 】

## 【化 18】

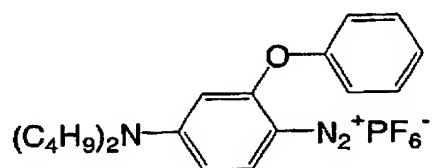
(53)



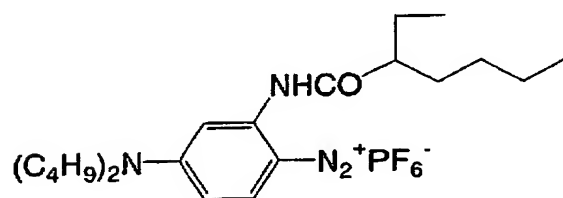
(54)



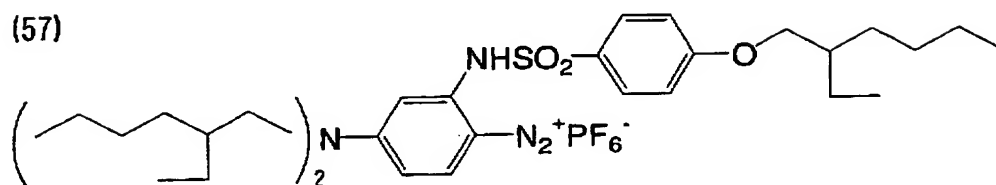
(55)



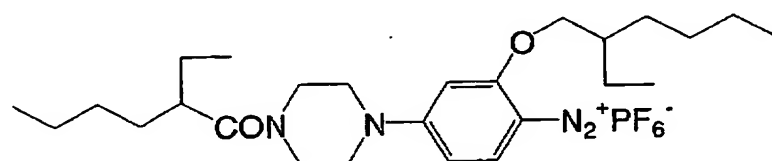
(56)



(57)



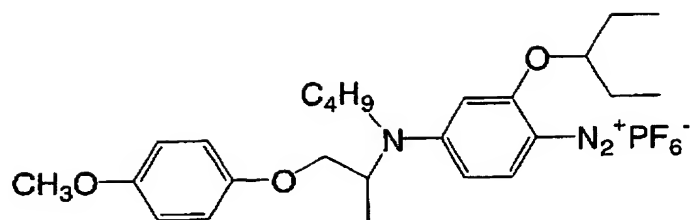
(58)



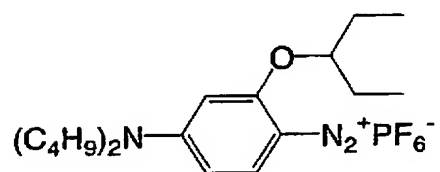
【0053】

## 【化 19】

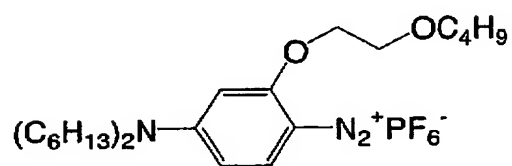
(59)



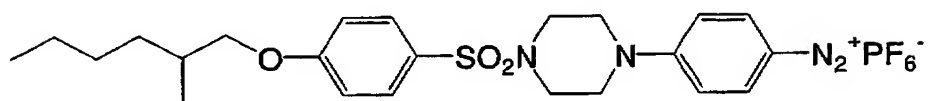
(60)



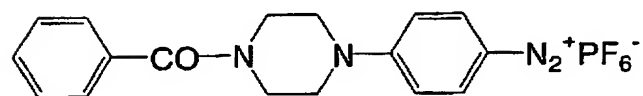
(61)



(62)



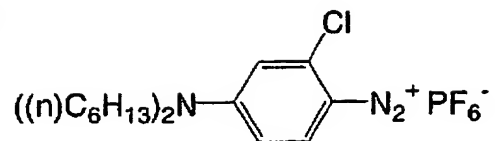
(63)



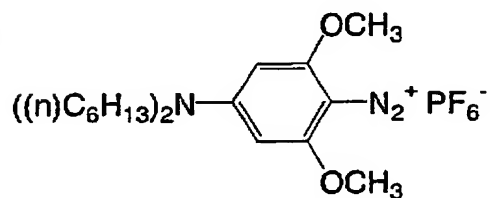
【0054】

【化 20】

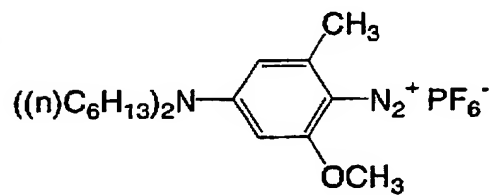
(64)



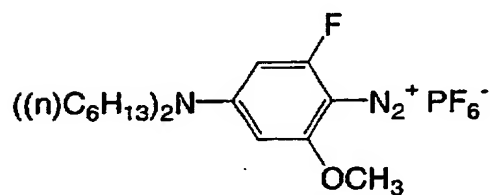
(65)



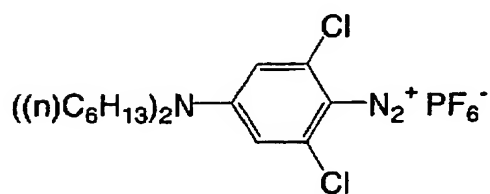
(66)



(67)



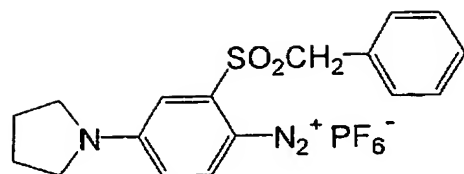
(68)



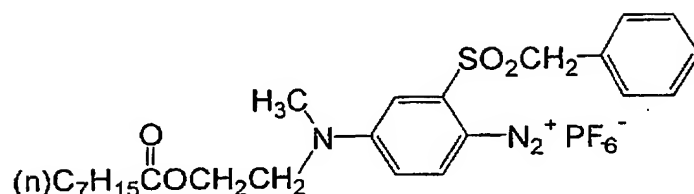
【0055】

## 【化 21】

(69)



(70)



## 【0056】

前記一般式(2)で表されるジアゾニウム塩化合物は、1種単独で使用しても、2種以上を用いてもよい。また、前記一般式(2)で表されるジアゾニウム塩化合物とそれ以外のジアゾニウム塩化合物とを併用してもよい。

## 【0057】

前記併用しうるジアゾニウム塩化合物としては、具体的には、4-(p-トリルチオ)-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-(4-クロロフェニルチオ)-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-(N,N-ジメチルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N,N-ジエチルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N,N-ジプロピルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N-メチル-N-ベンジルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N,N-ジベンジルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N-エチル-N-ヒドロキシエチルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N,N-ジエチルアミノ)-3-メトキシベンゼンジアゾニウム、4-(N,N-ジメチルアミノ)-2-メトキシベンゼンジアゾニウム、4-(N-ベンゾイルアミノ)-2,5-ジエトキシベンゼンジアゾニウム、4-モルホリノ-2,5-ジブトキシベンゼンジアゾニウム、4-アニリノベンゼンジアゾニウム、4-[N-(4-メトキシベンゾイル)アミノ]-2,5-ジエトキシベンゼンジアゾニウム、4-ピロリジノ-3-エチルベンゼンジアゾニウム、4-[N-(1-メチル-2-(4-メトキシフェノ

キシ) エチル) -N-ヘキシルアミノ] -2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-[N-(2-(4-メトキシフェノキシ) エチル) -N-ヘキシルアミノ] -2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、2-(1-エチルプロピルオキシ) -4-[ジ-(ジ-n-ブチルアミノカルボニルメチル) アミノ] ベンゼンジアゾニウム等が挙げられる。

これらは、一般式(2)で表されるジアゾニウム塩化合物と併用せずに単独で使用してもよい。

#### 【0058】

本発明の感熱記録材料の記録層中に含まれるジアゾニウム塩化合物の量は、0.02~3 g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.1~2 g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

#### 【0059】

ここで、本発明に係る感熱記録層においては、ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセルに内包した状態で含有されていることが好ましい。

#### 【0060】

ジアゾニウム塩の安定化のために、塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズ等を用いて錯化合物を形成させ、ジアゾニウム塩の安定化を図ることもできる。

#### 【0061】

ジアゾニウム塩は、後述のカプラーとの反応により発色する。

#### 【0062】

ーカプラーー

本発明の感熱記録材料に使用可能なカプラー(カップリング成分)について説明する。

前記カプラーは、塩基性雰囲気及び/又は中性雰囲気でジアゾニウム塩とカップリングして色素を形成するものであればいずれの化合物も使用可能である。ハロゲン化銀写真感光材料用のいわゆる4当量カプラーはすべてカプラーとして使用可能である。これらは目的とする色相に応じて選択することが可能である。例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などがあり、具体例として下記のものが挙げられ本発明の目的に合致する範囲で使用される。

## 【0063】

前記カプラーとしては、例えば、レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ジアニリド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサンジオン、1, 3-シクロペンタンジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1, 3-シクロヘキサンジオン、5-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサンジオン、

## 【0064】

N, N'-ジシクロヘキシルバルビツール酸、N, N'-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、N-n-オクチル-N'-n-オクタデシルバルビツール酸、N-フェニル-N'-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、N, N'-ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル)バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミド)トルエン、1, 3-ビス-(ピバロイルアセトアミドメチル)ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセ

トアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ピバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノピラゾール等が挙げられる。

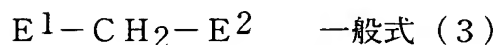
#### 【0065】

カプラーの詳細については、特開平4-201483号、特開平7-223367号、特開平7-223368号、特開平7-323660号、特願平5-278608号、特願平5-297024号、特願平6-18669号、特願平6-18670号、特願平7-316280号、特願平8-027095号、特願平8-027096号、特願平8-030799号、特願平8-12610号、特願平8-132394号、特願平8-358755号、特願平8-358756号、特願平9-069990号等に記載されている。

#### 【0066】

上記のうち、下記一般式(3)で表される化合物又はその互変異性体が好ましい。

#### 【0067】



#### 【0068】

ここで、 $E^1$ 及び $E^2$ は、それぞれ独立に電子吸引性基を表し、 $E^1$ 及び $E^2$ は互いに結合して環を形成してもよい。

#### 【0069】

前記 $E^1$ 又は $E^2$ で表される電子吸引性基とは、Hammettの $\sigma_p$ 値が正である置換基を意味し、これらは同一であっても異なってもよく、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、クロロアセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、1-メチルシクロプロピルカルボニル基、1-エチルシクロプロピルカルボニル基、1-ベンジルシクロプロピルカルボニル



基、ベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、テノイル基等のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-メトキシエトキシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基等のオキシカルボニル基；カルバモイル基、N，N-ジメチルカルバモイル基、N，N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-〔2，4-ビス（ペンチルオキシ）フェニル〕カルバモイル基、N-〔2，4-ビス（オクチルオキシ）フェニル〕カルバモイル基、モルホリノカルボニル基等のカルバモイル基；メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等のアルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基；ジエチルホスホノ基等のホスホノ基；ベンゾオキサゾール-2-イル基、ベンゾチアゾール-2-イル基、3，4-ジヒドロキナゾリン-4-オン-2-イル基、3，4-ジヒドロキナゾリン-4-スルホニ-2-イル基等の複素環基；ヘテロ環基；ニトロ基；イミノ基；シアノ基が好適に挙げられる。

## 【0070】

また、 $E^1$ 又は $E^2$ で表される電子吸引性基は、両者が結合し環を形成してもよく、形成される環としては、5員ないし6員の炭素環又は複素環が好ましい。

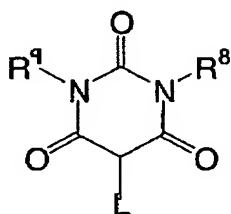
## 【0071】

更に、前記一般式（3）で表される化合物の中でも、下記一般式（4）で表される化合物が特に好ましい。

## 【0072】

## 【化22】

## 一般式（4）



## 【0073】

前記一般式（4）中、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基を表す。

前記R<sup>8</sup>又はR<sup>9</sup>で表されるアルキル基は、無置換でも置換基を有していてもよく、置換基を有する場合の置換基としては、例えば、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシル基、ヘテロ環基等が好適に挙げられる。

#### 【0074】

前記R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>で表されるアルキル基としては、総炭素数1～30のアルキル基が好ましく、総炭素数10～25のアルキル基がより好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、1，1－ジメチルエチル基、ヘキシル基、オクチル基、2－エチルヘキシル基、3，5，5－トリメチルヘキシル基、ドデシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、 $\alpha$ －メチルベンジル基、アリル基、2－クロロエチル基、2－メトキシエチル基、2－エトキシエチル基、2－フェノキシエチル基、2－(2，5－ジ－t e r t－アミルフェノキシ)エチル基、3－オクチルオキシペンチル基、2－ベンゾイルオキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、ブトキシカルボニルエチル基、オクチルオキシカルボニルメチル基、オクタデシルオキシカルボニル基、2－イソプロピルオキシエチル基、2－メタンスルホニルエチル基、1－(4－メトキシフェノキシ)－2－プロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基が好適に挙げられる。

中でも特に、2－エチルヘキシル基、3，5，5－トリメチルヘキシル基、2－(2，5－ジ－t e r t－アミルフェノキシ)エチル基、2－ベンゾイルオキシエチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、メトキシカルボニルエチル基、ブトキシカルボニルエチル基、オクチルオキシカルボニルメチル基、オクタデシルオキシカルボニル基、2－イソプロピルオキシエチル基、1－(4－メトキシフェノキシ)－2－プロピル基が好ましい。

#### 【0075】

前記R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>で表されるアリール基は、無置換でも置換基を有していてもよく、置換基を有する場合の置換基としては、例えば、アルキル基、フェニル基、

ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アシル基、ヘテロ環基等が好適に挙げられる。

#### 【0076】

前記R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>で表されるアリール基としては、総炭素数1～30のアリール基が好ましく、総炭素数10～25のアリール基がより好ましく、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-フェニルフェニル基、4-フェニルフェニル基、2-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、4-ブromoフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-ブトキシフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、3-ヘキシルオキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-ヘキシルオキシフェニル基、4-(3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ)フェニル基、2-フェノキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、2-メトキシカルボニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、3-ブトキシカルボニルフェニル基、2-アセタミドフェニル基、4-アセタミドフェニル基、4-シアノフェニル基、2-オクチルスルホニルフェニル基、4-オクチルスルホニルフェニル基、2-ジブチルアミノカルバモイルフェニル基、4-ジブチルアミノカルバモイルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、2, 5-ジオクチルオキシフェニル基、2, 4-ジヘキシルオキシフェニル基、2, 3-ジメトキシフェニル基が好ましい。

#### 【0077】

中でも特に、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-ブトキシフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、3-ヘキシルオキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-ヘキシルオキシフェニル基、4-(3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ)フェニル基、2-メトキシカルボニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、3-ブトキシカルボニルフェニル基、2-アセタミドフェニル基、4-アセタミ

ドフェニル基、2-ジブチルアミノカルバモイルフェニル基、4-ジブチルアミノカルバモイルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、2,5-ジオクチルオキシフェニル基、2,4-ジヘキシルオキシフェニル基が好ましい。

#### 【0078】

前記一般式(4)中のLは、水素原子、又はジアゾニウム塩とのカップリング時に離脱可能な置換基(以下、単に「離脱基」という。)を表す。

前記離脱基は、前記一般式(4)で表される化合物に、置換基として1つだけ導入されていてもよく、2つ以上導入されていてもよい。該離脱基としては、ハロゲン原子、芳香族アゾ基、酸素・窒素・硫黄若しくは炭素原子を介してカップリング部位に結合するアルキル基、アリール基、複素環基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリールスルフィニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、複素環カルボニル基、又は窒素原子でカップリング部位に結合する複素環基などが挙げられる。

#### 【0079】

例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、カルバモイルアミノ基、アリールスルフィニル基、アリールスルホニル基、5員若しくは6員の含窒素ヘテロ環基、イミド基、アリールアゾ基等が挙げられ、これらの離脱基に含まれるアルキル基、複素環基は、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基等の置換基で更に置換されていてもよい。

#### 【0080】

また、前記離脱基としては、炭素原子を介してカップリング部位に結合するアミノ基、エーテル基、チオエーテル基等も挙げられ、具体的には、ジメチルアミノメチル基、ヒドロキシメチル基、エトキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオキシメチル基、フェニルチオキシメチル基等が挙げられる。

#### 【0081】

置換基が2つ以上導入されている場合、該置換基は同一でも異なってもよく、これら置換基が更に先に挙げた置換基を有していてもよい。また、離脱基はカプラー母核と環を形成していてもよい。

### 【0082】

具体的には次の通りである。前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、臭素、塩素、沃素)、アルコキシ基としては、例えば、エトキシ基、ドデシルオキシ基、メトキシエチルカルバモイルメトキシ基、カルボキシプロピルオキシ基、メチルスルホニルエトキシ基、エトキシカルボニルメトキシ基等が挙げられ、前記アリールオキシ基としては、例えば、4-メチルフェノキシ基、4-クロロフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-カルボキシフェノキシ基、3-エトキシカルボキシフェノキシ基、3-アセチルアミノフェノキシ基、2-カルボキシフェノキシ基等が挙げられ、前記アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、テトラデカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。前記アルキルスルホニルオキシ基若しくはアリールスルホニルオキシ基としては、例えば、メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等が挙げられ、前記アシルアミノ基としては、例えば、ジクロルアセチルアミノ基、ヘプタフルオロプチリルアミノ基等が挙げられ、前記アルキルスルホンアミド基若しくはアリールスルホンアミド基としては、例えば、メタンスルホンアミド基、トリフルオロメタンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基等が挙げられる。

### 【0083】

前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、エトキシカルボニルオキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキシ基等が挙げられ、前記アルキルチオ基、アリールチオ基又はヘテロ環チオ基としては、例えば、エチルチオ基、2-カルボキシエチルチオ基、ドデシルチオ基、1-カルボキシドデシルチオ基、フェニルチオ基、2-ブトキシ-*t*-オクチルフェニルチオ基、テトラゾリルチオ基等が挙げられ、前記アリールスルホニル基としては、例えば、2-ブトキシ-*t*-オクチルフェニルスルホニル基等が挙げられ、前記アリールスルフィニル基としては、例えば、2-ブトキシ-*t*-オクチルフェニルスルフィニル基等が挙げら

れる。前記カルバモイルアミノ基としては、例えば、N-メチルカルバモイルアミノ基、N-フェニルカルバモイルアミノ基等が挙げられ、前記5員若しくは6員の含窒素ヘテロ環基としては、例えば、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアソリル基、テトラゾリル基、1,2-ジヒドロ-2-オキソ-1-ピリジル基等が挙げられ、前記イミド基としては、例えば、スクシンイミド基、ヒダントイル基等が挙げられ、前記アリールアゾ基としては、例えば、フェニルアゾ基、4-メトキシフェニルアゾ基、等が挙げられる。これらの基は、更に置換されてもよい。

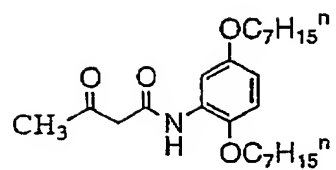
#### 【0084】

以下、前記一般式(3)又は(4)で表されるカプラーの具体例(例示化合物B-1～B-44)を示すが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

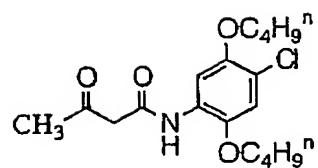
#### 【0085】

## 【化 23】

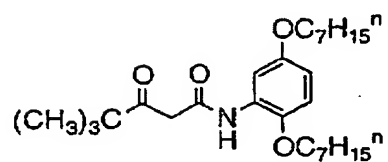
B-1



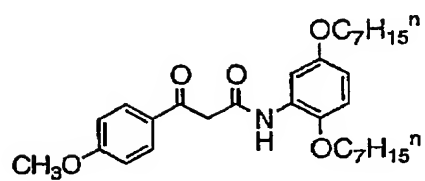
B-2



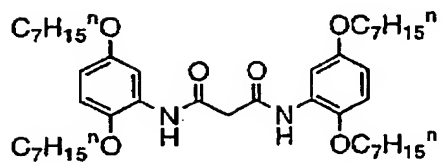
B-3



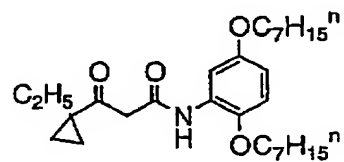
B-4



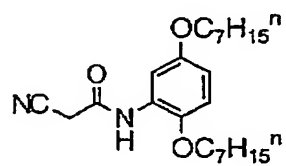
B-5



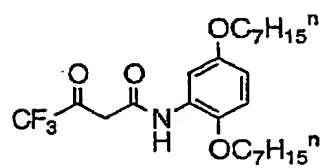
B-6



B-7



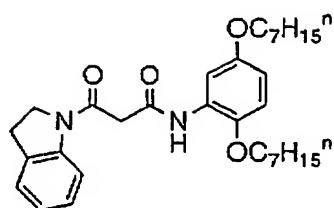
B-8



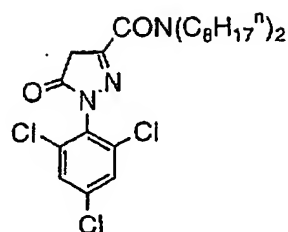
## 【0086】

## 【化 24】

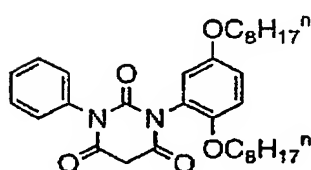
B-9



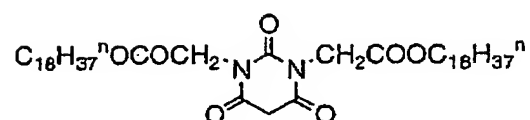
B-10



B-11



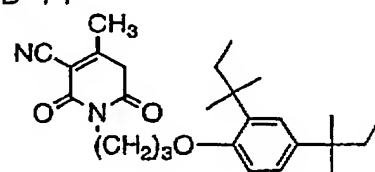
B-12



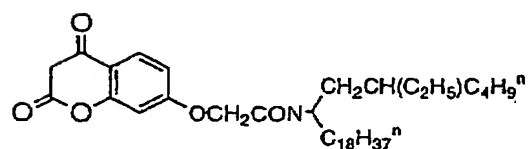
B-13



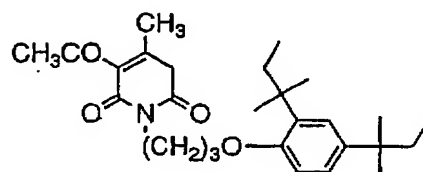
B-14



B-15



B-16

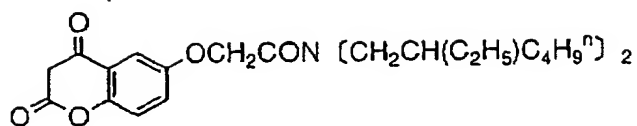


【0087】

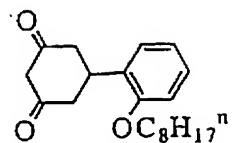


【化 25】

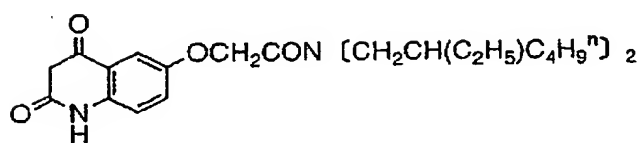
B-17



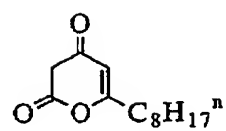
B-18



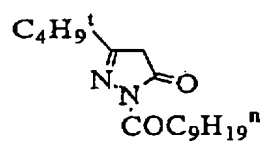
B-19



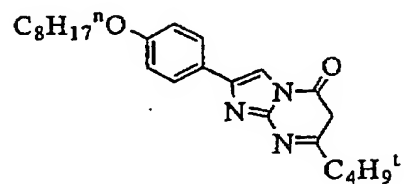
B-20



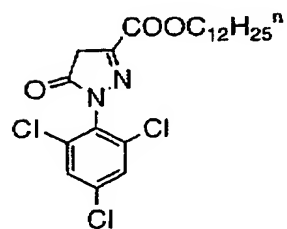
B-21



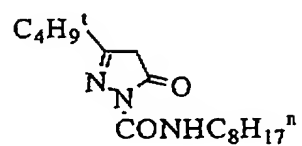
B-22



B-23



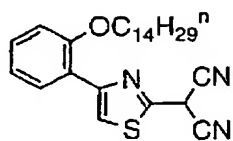
B-24



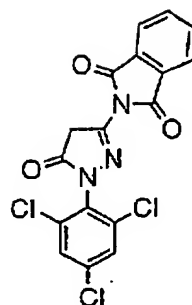
【0088】

【化 26】

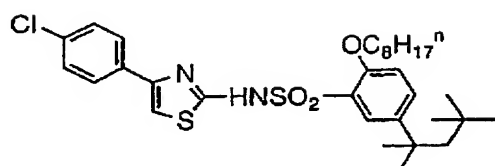
B-25



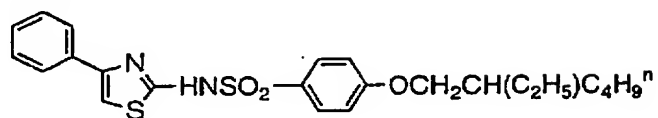
B-26



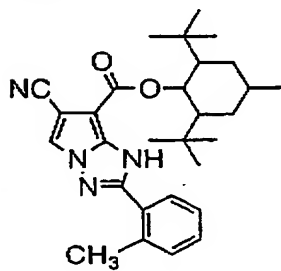
B-27



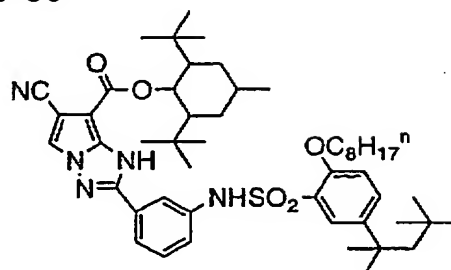
B-28



B-29



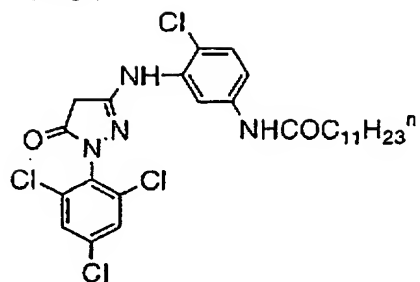
B-30



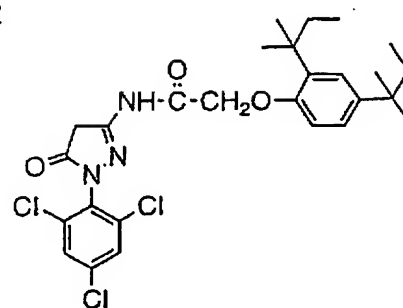
【0089】

## 【化 27】

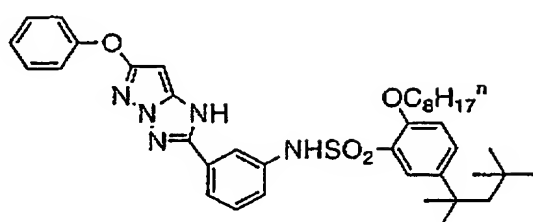
B-31



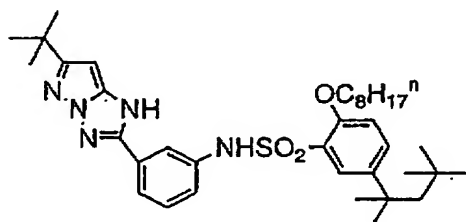
B-32



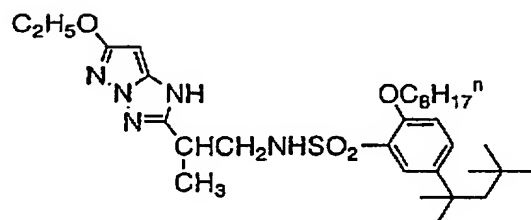
B-33



B-34



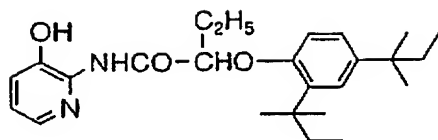
B-35



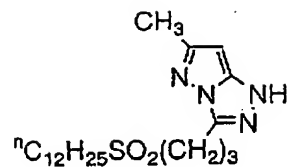
【0090】

## 【化 28】

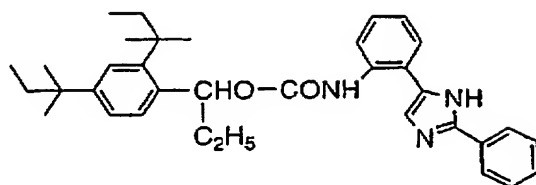
B-36



B-37



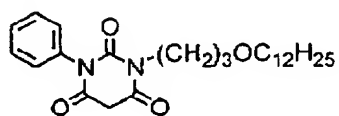
B-38



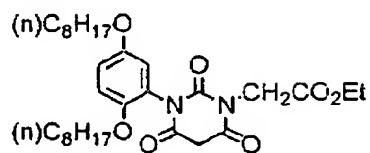
## 【0091】

## 【化 29】

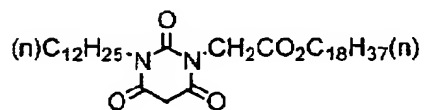
B-39



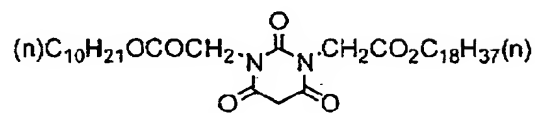
B-40



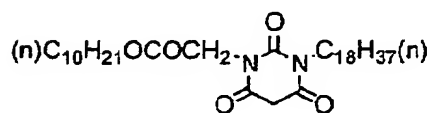
B-41



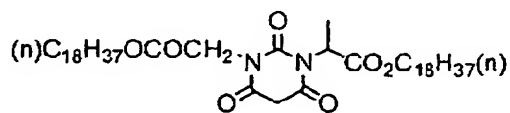
B-42



B-43



B-44



## 【0092】

前記カプラーの互変異性体とは、上記に代表されるカプラーの異性体として存在するものであって、その両者間で構造が容易に変化し合う関係にあるものをいい、本発明に用いるカプラーとしては、該互変異性体も好ましい。

### 【 0 0 9 3 】

#### 〈マイクロカプセル化〉

本発明の感熱記録材料においては、その使用前の生保存性を良化する目的で、ジアゾニウム塩をマイクロカプセルに内包することが好ましい。

マイクロカプセルの形成方法としては、公知の方法の中から適宜選択することができる。

### 【 0 0 9 4 】

マイクロカプセルのカプセル壁を形成する高分子物質としては、常温では非透過性であり、加熱時に透過性となる性質を有することが必要である点から、特にガラス転移温度が 6 0 ～ 2 0 0 ℃ のものが好ましく、例えば、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレン・メタクリレート共重合体、スチレン・アクリレート共重合体、及びこれらの混合系を挙げることができる。

### 【 0 0 9 5 】

具体的なマイクロカプセル化の方法としては、界面重合法や内部重合法が公的である。これらマイクロカプセル化の方法の詳細、及びリアクタントの具体例等については、米国特許第 3, 7 2 6, 8 0 4 号、同第 3, 7 9 6, 6 6 9 号等の明細書に記載がある。例えば、カプセル壁材として、ポリウレア、ポリウレタンを用いる場合には、ポリイソシアネート及びそれと反応してカプセル壁を形成する第 2 物質（例えば、ポリオールやポリアミン）を水性媒体又はカプセル化すべき油性媒体中に混合し、水中でこれらを乳化分散し次に加温することにより油滴界面で高分子形成反応を起こしマイクロカプセル壁を形成する。尚、上記第 2 物質の添加を省略した場合もポリウレアを生成することができる。

### 【 0 0 9 6 】

中でも、前記カプセル壁を形成する高分子物質としては、ウレタン及び／又はウレアを構成成分とする高分子（例えば、ポリウレタン、ポリウレア等）の少な

くとも 1 種を含有することが好ましい。

#### 【0 0 9 7】

以下、ジアゾニウム塩内包マイクロカプセル（ポリウレタ・ポリウレタン壁）の製造方法を一例に説明する。

まず、既述のジアゾニウム塩を、マイクロカプセルの芯となる疎水性の有機溶媒（疎水性溶媒）に溶解又は分散させて油相とする。ここで、ジアゾニウム塩は全て同一の油相中に含有され、更に壁材として多価イソシアネートが添加される。

#### 【0 0 9 8】

前記油相の調製に際し、ジアゾニウム塩を溶解、分散する前記疎水性の有機溶媒としては、沸点 1 0 0 ～ 3 0 0 ℃の有機溶媒が好ましく、例えば、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニル、アルキルターフェニル、塩素化パラフィン、リン酸エステル類、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、炭酸エステル類、エーテル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類等が挙げられる。これらは 2 種以上混合して用いてもよい。

#### 【0 0 9 9】

カプセル化しようとするジアゾニウム塩の前記有機溶媒に対する溶解性が劣る場合には、用いるジアゾニウム塩の溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもでき、該低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

#### 【0 1 0 0】

一方、用いる水相には水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに前記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、該水溶性高分子は、分散を均一かつ容易にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで、更に均一に乳化分散し安定化させるためには、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤は公知の乳化用界面活性剤が使用可能である。界面活性剤を添加する場合の添加量

としては、油相質量に対して0.1～5質量%が好ましく、0.5～2質量%がより好ましい。

#### 【0101】

調製された油相を分散する水溶性高分子水溶液に用いる水溶性高分子は、乳化しようとする温度における、水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ましく、例えば、ポリビニルアルコール及びその変成物、ポリアクリル酸アミド及びその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。

#### 【0102】

前記水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、若しくは低いことが好ましく、例えば、ゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変成する等して反応性をなくしておくことが好ましい。

#### 【0103】

前記多価イソシアネート化合物としては、3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物であってもよい。具体的には、キシレンジイソシアネート及びその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びその水添物、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビュレットあるいはイソシアヌレート）の他、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体として多官能としたもの、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシリレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体にポリエチレンオキシド等の活性水素を有するポリエーテル等の高分子量化合物を導入した化合物、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物等が挙げられる。

#### 【0104】

特開昭 62-212190 号公報、特開平 4-26189 号公報、特開平 5-317694 号公報、特願平 8-268721 号等に記載の化合物が好ましい。

#### 【0105】

多価イソシアネートの使用量としては、マイクロカプセルの平均粒径が  $0.3 \sim 12 \mu\text{m}$  で、壁厚みが  $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$  となるように決定される。また、その分散粒子径としては、 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$  程度が一般的である。

#### 【0106】

水相中に油相を加えた乳化分散液中では、油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が生じてポリウレア壁が形成される。

水相中又は油相の疎水性溶媒中に、更にポリオール及び／又はポリアミンを添加しておけば、多価イソシアネートと反応してマイクロカプセル壁の構成成分の一つとして用いることもできる。上記反応において、反応温度を高く保ち、或いは、適当な重合触媒を添加することが反応速度を速める点で好ましい。

#### 【0107】

これらのポリオール又はポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

#### 【0108】

多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい（岩田敬治編 ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社（1987））。

#### 【0109】

乳化は、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等の公知の乳化装置の中から適宜選択して行うことができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために乳化物を  $30 \sim 70^\circ\text{C}$  に加温することが行われる。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、十分な攪拌を行う等の必要がある。

#### 【0110】



また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾニウム塩内包マイクロカプセルを得ることができる。

#### 【0 1 1 1】

次に、本発明に用いるカプラーは、例えば、水溶性高分子、有機塩基、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、特に好ましくは、予め水に難溶性又は不溶性の高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いることが好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることもできる。更に、カプラー、有機塩基は別々に乳化分散することも、混合してから高沸点有機溶剤に溶解し、乳化分散することも可能である。好ましい乳化分散粒子径は  $1\ \mu\text{m}$  以下である。

前記カプラーの使用量としては、ジアゾニウム塩 1 質量部に対して、0.1 ～ 30 質量部が好ましい。

#### 【0 1 1 2】

この場合に使用される高沸点有機溶剤は、例えば、特開平 2 - 1 4 1 2 7 9 号公報に記載の高沸点オイルの中から適宜選択することができる。中でも、乳化分散物の乳化安定性の観点から、エステル類が好ましく、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記オイル同士、又は他のオイルとの併用も可能である。

#### 【0 1 1 3】

前記有機溶剤に、更に溶解助剤として、低沸点の補助溶剤を加えることもでき、該補助溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等を好適に挙げることができる。場合に応じて、高沸点オイルを含まず、低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

#### 【0 1 1 4】

また、水相中に保護コロイドとして含有させる水溶性高分子としては、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することが

でき、中でも、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等が好ましい。

#### 【0115】

また、水相中に含有させる界面活性剤としては、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤であって、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。該界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）等が挙げられる。

#### 【0116】

##### ー有機塩基ー

本発明においては、ジアゾニウム塩とカプラーとのカップリング反応を促進する目的で、塩基性物質として有機塩基を加えることが好ましい。

前記有機塩基としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物等が挙げられ、例えば、特公昭52-46806号公報、特開昭62-70082号公報、特開昭57-169745号公報、特開昭60-94381号公報、特開昭57-123086号公報、特開昭60-49991号公報、特公平2-24916号公報、特公平2-28479号公報、特開昭60-165288号公報、特開昭57-185430号公報に記載のものを好適に挙げることができる。これらは、単独で用いても2種以上併用してもよい。

#### 【0117】

上記のうち、具体的には、N, N'-ビス（3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル）ピペラジン、N, N'-ビス〔3-（p-メチルフェノキシ）-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N, N'-ビス〔3-（p-メトキシフェノキシ）-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N, N'-ビス（3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル）ピペラジン、N, N'-ビス〔3-（β-ナフトキシ）-2-ヒドロキシプロピル〕ピペラジン、N-3-（β-ナフトキシ）-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス〔3-（

N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシ)ベンゼン等のピペラジン類、N-[3-( $\beta$ -ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1,4-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)ベンゼン、1,8-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)ベンゼン等のモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジン等のピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

#### 【0118】

前記有機塩基の使用量としては、ジアゾニウム塩1質量部に対して、0.1～30質量部が好ましい。

前記使用量が、0.1質量部未満であると、十分な発色濃度が得られなくなることがあり、30質量部を超えると、ジアゾニウム塩の分解が促進されることがある。

#### 【0119】

—他の成分—

また、感熱記録層中には、上記有機塩基の他、発色反応を促進させる、即ち、低エネルギーで迅速かつ完全に熱印画させる目的で、発色助剤を加えることもできる。ここで、発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、若しくは発色温度を制御する物質であり、カプラー、塩基性物質若しくはジアゾニウム塩等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下させうる作用により、ジアゾニウム塩、塩基性物質、カプラー等が反応しやすい条件とするためのものである。

前記発色助剤としては、例えば、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、アミド、ウレイド、ウレタン、スルホンアミド化合物、ヒドロキシ化合物等が挙げられる。

#### 【0120】

前記発色助剤には、熱融解性物質も含まれる。該熱融解性物質は、常温下では固体であって、加熱により融解する融点50～150℃の物質であり、ジアゾニ

ウム塩、カプラー、或いは、有機塩基等を溶解しうる物質である。具体的には、カルボン酸アミド、N置換カルボン酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル類等を挙げることができる。

#### 【0121】

本発明の感熱記録材料においては、発色画像の光及び熱に対する堅牢性を向上させ、又は、定着後の未印字部分（非画像部）の光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることも好ましい。

前記酸化防止剤については、例えば、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、同第309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814262号、アメリカ特許第4980275号等に記載されている。

#### 【0122】

感熱若しくは感圧記録材料において既に用いられている公知の各種添加剤を用いることも有効である。

前記各種添加剤としては、例えば、特開昭60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同63-088381号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、同4-291685号公報、同

4-291684号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-170361号公報、特公昭48-043294号公報、同48-033212号公報等に記載の化合物を挙げることができる。

### 【0123】

具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

### 【0124】

前記酸化防止剤、又は各種添加剤の添加量としては、ジアゾニウム塩1質量部に対して、0.05~100質量部が好ましく、0.2~30質量部がより好ましい。

前記酸化防止剤及び各種添加剤は、マイクロカプセル中にジアゾニウム塩とともに含有させてもよいし、或いは、固体分散物としてカプラー、塩基性物質及びその他の発色助剤とともに含有させてもよいし、乳化物にして適当な乳化助剤とともに含有させてもよいし、又はその両形態で含有させてもよい。また、酸化防止剤、又は各種添加剤は、単独で用いてもよく、複数併用することもできる。更に、保護層に含有させることもできる。

### 【0125】

前記酸化防止剤及び各種添加剤は、必ずしも同一層に添加しなくてもよい。

前記酸化防止剤及び／又は各種添加剤を複数組合わせて用いる場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ビンダードフェノール類、ビンダードアミン類、ヒドロキノン誘導体、リン化合物、硫黄化合物のように構造的に分類し、互

いに異構造のものを組合わせてもよいし、同一のものを複数組合わせることもできる。

#### 【0126】

画像記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で、光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤（光照射により遊離基を発生する化合物）を添加することもできる。

前記遊離基発生剤としては、例えば、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類等が挙げられる。

該遊離基発生剤の添加量としては、ジアゾニウム塩 1 質量部に対して、0.01～5 質量部が好ましい。

#### 【0127】

また、同様に黄着色を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物（以下、「ビニルモノマー」と称する。）を用いることもできる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも 1 個のエチレン性不飽和結合（ビニル基、ビニリデン基等）を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態を持つものである。

前記ビニルモノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。該ビニルモノマーは、ジアゾニウム塩 1 質量部に対して、0.2～20 質量部の割合で用いる。

前記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾニウム塩と共にマイクロカプセル中に含有して用いることもできる。

更に、酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することもできる。

#### 【0128】

前記感熱記録層は、オキソノール染料、ジアゾニウム塩を含有するマイクロカプセル、カプラー、必要に応じて有機塩基及び他の添加物等を含有してなる感熱記録層形成用の塗布液を調製し、該塗布液を支持体上に塗布、乾燥することによ

り塗設することができる。

前記塗布液の塗布は、公知の塗布方法の中から適宜選択することができ、例えば、バー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等が挙げられる。また、感熱記録層の乾燥塗布量としては、 $2.5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

#### 【0 1 2 9】

本発明の感熱記録材料における感熱記録層の構成態様としては、特に限定されるものではなく、例えば、マイクロカプセル、カプラー、有機塩基等が全て同一層に含まれた、単一層よりなる態様であってもよいし、別層に含まれるような複数層積層型の態様であってもよい。また、支持体上に、特願昭 5 9 - 1 7 7 6 6 9 号明細書等に記載の中間層を設けた後、感熱記録層を塗布形成した態様であってもよい。

#### 【0 1 3 0】

更に、後述するように、色相の異なる単色かつ単一の感熱記録層を複数層積層したフルカラー発色型の態様であってもよい。

#### 【0 1 3 1】

本発明の感熱記録材料において、感熱記録層、中間層又は後述の保護層等の各層にはバインダーを含有することができ、該バインダとしては、公知の水溶性高分子化合物やラテックス類等の中から適宜選択することができる。

#### 【0 1 3 2】

前記水溶性高分子化合物としては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラビアゴム、ゼラチン、エチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、エピクロルヒドリン変性ポリアミド、イソブチレンー無水マレインサリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等及びこれらの変性物等が挙げられる。

前記ラテックス類としては、例えば、スチレンーブタジエンゴムラテックス、

アクリル酸メチルブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられる。

中でも、ヒドロキシエチルセルロース、デンプン誘導体、ゼラチン、ポリビニルアルコール誘導体、ポリアクリル酸アミド誘導体等が好ましい。

#### 【0133】

また、本発明の感熱記録材料には顔料を含有させることもでき、該顔料としては、有機、無機を問わず公知のものが挙げられ、例えば、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトポン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

#### 【0134】

また、必要に応じて、公知のワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤、紫外線吸収剤及びその前駆体等の各種添加剤を使用することもできる。

#### 【0135】

〈他の層〉

前記感熱記録層上には、単一若しくは二層以上の保護層を設けてもよい。

前記保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルアクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレンマレイン酸共重合体加水分解物、スチレンマレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダ等の水溶性高分子化合物、及びスチレンブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリルブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチルブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類等が挙げら



れる。

#### 【0136】

前記水溶性高分子化合物は、架橋させることで、より一層保存安定性を向上させることもできる。該架橋剤としては、公知の架橋剤の中から適宜選択することができ、例えば、N-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物；グリオキサール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類；硼酸、硼砂等の無機系架橋剤；ポリアミドエピクロルヒドリン等が挙げられる。

#### 【0137】

前記保護層には、更に公知の顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤等を使用することもできる。また、公知の紫外線吸収剤やその前駆体を含有してもよい。

保護層は、保護層形成用の塗布液を塗布等して形成することができ、その塗布量としては、乾燥塗布量で  $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$  が好ましく、 $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$  がより好ましい。その膜厚としては、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$  が好ましく、 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$  がより好ましい。

前記保護層は、支持体上に感熱記録層を形成する場合と同様、上述の公知の塗布方法により設けることができる。

#### 【0138】

本発明の感熱記録材料を、支持体上に光定着型感熱記録層を有する多色の感熱記録材料とした場合、感熱記録層相互の混色を防ぐ目的で、各感熱記録層間に中間層を設けることもできる。

該中間層は、ゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子化合物からなり、適宜各種添加剤を含んでいてもよい。

#### 【0139】

多色の感熱記録材料である場合には、必要に応じて、更にその上層として光透過率調整層若しくは保護層、又は光透過率調整層及び保護層を設けることが望ましい。前記光透過率調整層については、特開平 9-39395 号公報、同 9-39396 号公報、特願平 7-208386 号等に記載されている。

## 【0140】

光透過率調整層に、紫外線吸収剤の前駆体として機能する成分を用いる場合には、定着に必要な波長領域の光を照射する前は、紫外線吸収剤として機能しないために高い光透過率を有するため、光定着型感熱記録層を定着する際、定着に必要な領域の波長を十分に透過させることができ、かつ可視光線の透過率も高く、感熱記録層の定着に支障をきたすことはない。

## 【0141】

一方、前記紫外線吸収剤の前駆体は、光定着型感熱記録層の光定着（光照射によるジアゾニウム塩の光分解）に必要な波長領域の光を照射した後、該光により反応を起こし紫外線吸収剤として機能するようになる。この紫外線吸収剤により、紫外線領域の波長の光の大部分が吸収されてその透過率が低下し、感熱記録材料の耐光性を向上させることが可能となる。しかしながら、可視光線の吸収性はないため、可視光線の透過率は実質的に変わらない。

## 【0142】

光透過率調整層は、感熱記録材料中に少なくとも1層設けることができ、中でも特に、感熱記録層と保護層との間に形成することが好ましい。また、光透過率調整層の機能を保護層に持たせ、兼用させてもよい。

## 【0143】

## 〈支持体〉

本発明の感熱記録材料に使用可能な支持体としては、通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙等に用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他、酸性紙、中性紙、コート紙、プラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のプラスチックフィルム等を使用することができる。

## 【0144】

支持体上には、カールバランスを補正する目的で、或いは、裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、バックコート層を設けてもよい。該バックコート層は、前記保護層と同様にして設けることができる。

更に、必要に応じて、支持体と感熱記録層との間、或いは、支持体の感熱記録

層が設けられた側の表面にアンチハレーション層を、その裏側の表面にスベリ層、アンチスタチック層、粘着剤層等を設けることもできる。

また、支持体の裏面（感熱記録層が設けられない側の表面）に、接着剤層を介して剥離紙を組合わせてラベルの形態としてもよい。

#### 【0 1 4 5】

##### －画像形成方法－

本発明の感熱記録材料を用いた画像形成は、以下のような方法で行ってもよい。即ち、

例えば、感熱記録材料の感熱記録層が設けられた側の表面を、サーマルヘッド等の加熱装置により画像様に加熱印画することにより、感熱記録層の加熱部で、層中のポリウレタ及び／又はポリウレタンを含むカプセル壁が軟化して物質透過性となり、カプセル外のカプラーや塩基性物質（有機塩基）がマイクロカプセル内に浸入すると、画像様に発色して画像形成する態様の方法であってもよい。この場合、発色後、更にジアゾニウム塩の吸収波長に相当する光を照射することにより（光定着）、ジアゾニウム塩が分解反応を起こしてカプラーとの反応性を失い、画像の定着を図ることができる。上記のように光定着を施すことにより、未反応のジアゾニウム塩は、分解反応を生じてその活性を失うため、形成した画像の濃度変動や、非画像部（地肌部）におけるステインの発生による着色、即ち、白色性の低下、該低下に伴う画像コントラストの低下を抑制することができる。

#### 【0 1 4 6】

前記光定着に用いる光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯等が挙げられ、これら光源の発光スペクトルが感熱記録材料中のジアゾニウム塩の吸収スペクトルとほぼ一致していることが、高効率に定着しうる点で好ましい。

特に、本発明においては、照射される光の発光中心波長が、3 5 0 ～ 4 3 0 n m の光源を用いることが特に好ましい。

#### 【0 1 4 7】

また、光により画像様に書き込みを行い、熱現像して画像化する光書き込み熱現像型感熱記録材料として用いることもできる。この場合、印字印画過程を、上記のような加熱装置に代えてレーザ等の光源が担う。

## 【0 1 4 8】

本発明の感熱記録材料においては、互いに発色色相の異なる感熱記録層を複数積層することにより、多色の感熱記録材料を構成することもできる。積層する感熱記録層としては、光分解性のジアゾニウム塩を含む感熱記録層が挙げられる。

前記多色の感熱記録材料については、特開平 3 - 2 8 8 6 8 8 号公報、同 4 - 1 3 5 7 8 7 号公報、同 4 - 1 4 4 7 8 4 号公報、同 4 - 1 4 4 7 8 5 号公報、同 4 - 1 9 4 8 4 2 号公報、同 4 - 2 4 7 4 4 7 号公報、同 4 - 2 4 7 4 4 8 号公報、同 4 - 3 4 0 5 4 0 号公報、同 4 - 3 4 0 5 4 1 号公報、同 5 - 3 4 8 6 0 号公報、同 5 - 1 9 4 8 4 2 号公報、特願平 7 - 3 1 6 2 8 0 号公報等に記載がある。

## 【0 1 4 9】

多色の感熱記録材料としては、例えば、下記態様に層構成されたものであってもよい。但し、本発明においては、これに限定されるものではない。

即ち、支持体側から、電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物、或いは、最大吸収波長が 3 5 0 n m より短い二種以上のジアゾニウム塩とこれらジアゾニウム塩と熱時反応して発色するカップラーとを含む第一の感熱記録層（A 層）、前記 A 層とは異なる色相に発色し、極大吸収波長が  $3 6 0 \text{ n m} \pm 2 0 \text{ n m}$  である二種以上のジアゾニウム塩とこれらジアゾニウム塩と熱時反応して発色するカップラーとを含む第二の感熱記録層（B 層）、前記 A 及び B 層とは異なる色相に発色し、極大吸収波長が  $4 0 0 \pm 2 0 \text{ n m}$  である二種以上のジアゾニウム塩とこれらジアゾニウム塩と熱時反応して発色するカップラーを含む第三の感熱記録層（C 層）を、順次積層して構成されていてもよい。

## 【0 1 5 0】

ここで用いられる電子供与性無色染料および電子受容性化合物は、特に限定されないが、特開平 6 - 3 2 8 8 6 0 号公報、特開平 7 - 2 9 0 8 2 6 号公報、特開平 7 - 3 1 4 9 0 4 号公報、特開平 8 - 3 2 4 1 1 6 号公報、特開平 3 - 3 7 7 2 7 号公報、特開平 9 - 3 1 3 4 5 号公報、特開平 9 - 1 1 1 1 3 6 号公報、特開平 9 - 1 1 8 0 7 3 号公報、特開平 1 1 - 1 5 7 2 2 1 号公報、などに詳しく記載されている。電子受容性化合物としては、フェノール誘導体、サリチル酸

誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル等が挙げられる。特に、ビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が好ましい。これらの一部を例示すれば、2, 2-ビス (p-ヒドロキシフェニル) プロパン (即ち、ビスフェノールA)、4, 4'- (p-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール (即ち、ビスフェノールP)、2, 2-ビス (p-ヒドロキシフェニル) ペンタン、2, 2-ビス (p-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (p-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル) プロパン、1, 1- (p-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1- (p-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1- (p-ヒドロキシフェニル) ペンタン、1, 1- (p-ヒドロキシフェニル) -2-エチルヘキサン、3, 5-ジ ( $\alpha$ -メチルベンジル) サリチル酸及びその多価金属塩、3, 5-ジ (tert-ブチル) サリチル酸及びその多価金属塩、3- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルサリチル酸及びその多価金属塩、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノールなどが挙げられる。

#### 【0151】

上記A、B及びC層から構成される場合、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選択することによりフルカラーの画像記録が可能となる。フルカラー記録材料の層構成としては、イエロー、マゼンタ、シアンの各発色層はどのように積層されてもよいが、色再現性の点で、支持体側から、イエロー、シアン、マゼンタ、又はイエロー、マゼンタ、シアンの順に積層することが好ましい。

#### 【0152】

多色の感熱記録材料を用いた画像形成は、例えば、以下のように行える。

まず、第三の感熱記録層 (C層) を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩とカプラーとを発色させる。次いで、 $400 \pm 20$  nmの光を照射してC層中に含まれている未反応のジアゾニウム塩を分解させる。次に、第二の感熱記録層 (B層) が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれているジアゾニウム塩とカプラーとを発色させる。このときC層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム

塩は分解しており、発色能力が失われているので発色しない。この後、 $360 \pm 20$  nmの光を照射してB層に含まれているジアゾニウム塩を分解させる。最後に、第一の感熱記録層（A層）が発色するに十分な熱を与えて発色させる。このときC層、B層のも同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩は分解しており、発色能力が失われているので発色しない。

#### 【0153】

支持体面に直接積層される感熱記録層（A層）の発色機構としては、電子供与性染料と電子受容性染料との組み合わせ、或いは、ジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と熱時に反応して発色するカップラーとの組み合わせに限られず、塩基性化合物と接触して発色する塩基発色系、キレート発色系、求核剤と反応して脱離反応を生じて発色する発色系等のいずれであってもよい。この感熱記録層上にジアゾニウム塩と該ジアゾニウム塩と反応し呈色するカップラーとを含有する感熱記録層を設けることにより多色感熱記録材料を構成することができる。

#### 【0154】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下、実施例中の「部」及び「%」は、それぞれ「質量部」及び「質量%」を表す。

#### 【0155】

##### （実施例1）

##### <フタル化ゼラチン溶液の調製>

フタル化ゼラチン（商品名；#801ゼラチン，新田ゼラチン（株）製）32部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン（3.5%メタノール溶液，大東化学工業所（株）製）0.9143部、イオン交換水367.1部を混合し、40℃にて溶解し、フタル化ゼラチン水溶液を得た。

#### 【0156】

##### <アルカリ処理ゼラチン溶液の調製>

アルカリ処理低イオンゼラチン（商品名；#750ゼラチン，新田ゼラチン（株）製）25.5部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン（3.5%メタノール溶液，大東化学工業所（

株)製)0.7286部、水酸化カルシウム0.153部、イオン交換水143.6部を混合し、50℃にて溶解し、乳化物作成用ゼラチン水溶液を得た。

### 【0157】

#### (1)イエロー感熱記録層液の調整

##### <ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液(a)の調製>

酢酸エチル16.1部に、下記ジアゾニウム化合物(A)(最大吸収波長420nm)2.2部、下記ジアゾニウム化合物(B)(最大吸収波長420nm)2.2部、モノイソプロピルピフェニル4.8部、フタル酸ジフェニル4.8部およびジフェニル-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フォスフィンオキサイド(商品名：ルシリンTPO, BASFジャパン(株)製)0.5部を添加し40℃に加熱して均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物とキシリレンジイソシアネート/ビスフェノールA付加物の混合物(商品名；タケネートD119N(50重量%酢酸エチル溶液), 武田薬品工業(株)製)8.6部を添加し、均一に攪拌し混合液(I)を得た。

別途、前記フタル化ゼラチン水溶液58.6部にイオン交換水16.3部、Scrapp AG-8(50重量%)日本精化(株)製)0.34部添加し、混合液〔II〕を得た。

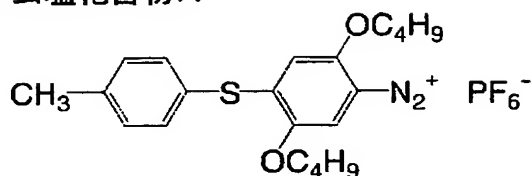
### 【0158】

混合液(II)に混合液(I)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製)を用いて40℃の下で乳化分散した。得られた乳化液に水20部を加え均一化した後、40℃下で攪拌し酢酸エチルを除去しながら3時間カプセル化反応を行った。この後、イオン交換樹脂アンバーライトIRA68(オルガノ(株)製)4.1部、アンバーライトIRC50(オルガノ(株)製)8.2部を加え、更に1時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、カプセル液の固形分濃度が20.0%になるように濃度調節しジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液(a)を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定(LA-700, 堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で0.36  $\mu\text{m}$ であった。

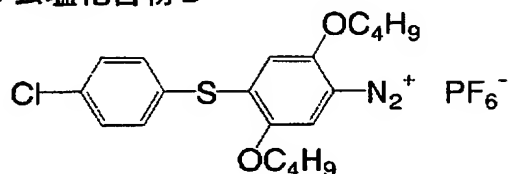
### 【0159】

## 【化30】

## ジアゾニウム塩化合物A



## ジアゾニウム塩化合物B



## 【0160】

## ＜カプラー化合物乳化液(a)の調製＞

酢酸エチル33.0部に下記カプラー化合物(C)9.9部とトリフェニルグアニジン(保土ヶ谷化学(株)製)9.9部、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(商品名;ビスフェノールM(三井石油化学(株)製))20.8部、3,3',3'-テトラメチル-5,5',6,6'-テトラ(1-プロピロキシ)-1,1'-スピロビスインダン3.3部、4-(2-エチルヘキシルオキシ)ベンゼンスルホン酸アミド(マナック(株)製)13.6部、4-n-ペンチルオキシベンゼンスルホン酸アミド(マナック(株)製)6.8部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム(商品名パイオニンA-41-C 70%メタノール溶液,竹本油脂(株)製)4.2部を溶解し、混合液(III)を得た。

別途前記アルカリ処理ゼラチン水溶液206.3部にイオン交換水107.3部を混合し、混合液(IV)を得た。

混合液(IV)に混合液(III)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製)を用いて40℃の下で乳化分散した。得られたカプラー化合物乳化物を減圧、加熱し、酢酸エチルを除去した後、固形分濃度が26.5重量%になるように濃度調節を行った。得られたカプラー化合物乳化物の粒径は粒径測定(LA-700,堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で0.21μmであった。

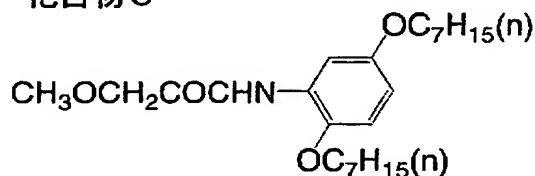


更に上記カプラー化合物乳化物 100 部に対して、SBR ラテックス（商品名 SN-307, 48% 液、住化エイビーエスラテックス（株）製）を 26.5% に濃度調整したものを 9 部添加して均一に攪拌してカプラー化合物乳化液（a）を得た。

【0161】

【化 31】

カプラー化合物 C



【0162】

＜塗布液(a)の調製＞

前記ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液(a)および前記カプラー化合物分乳化液(a)を、内包しているカプラー化合物/ジアゾ化合物の重量比が 2.2/1 になるように混合し、感熱記録層用塗布液(a)を得た。

【0163】

(2) マゼンタ感熱記録層液の調整

＜ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液 (b) の調製＞

酢酸エチル 12.8 部に、下記ジアゾニウム塩化合物 (2-1) 3.8 部、イソプロピルビフェニル 7.6 部、りん酸トリクレジル 2.0 部及び硫酸ジブチル 1.1 部及び 2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィン酸エチルエステル（商品名ルシリン TP0-L BASF(株)製 0.40 部及びドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム（商品名パイオン A-41-C 70% メタノール溶液、竹本油脂(株)製）0.07 部を添加し加熱して均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物（商品名；タケネート D110N (75 重量% 酢酸エチル溶液)、武田薬品工業(株)製）10.9 部を添加し、均一に攪拌し混合液(V)を得た。

別途、前記フタル化ゼラチン水溶液 59.9 部にイオン交換水 22.8 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 25% 水溶液（商品名；ネオペレックス F-25、花王（株）製）0.31 部添加、混合し、混合液 (VI) を得た。

混合液(VI)に混合液(V)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製)を用いて30℃の下で乳化分散した。得られた乳化液に水29.1部を加え均一化した後、40℃下で攪拌し酢酸エチルを除去しながら3時間カプセル化反応を行った。その後1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン(3.5%メタノール溶液, 大東化学工業所(株)製)0.28部を添加した。

この後、イオン交換樹脂アンバーライトIRA67(オルガノ(株)製)5.0部、SWA100-HG(オルガノ(株)製)10.0部を加え、更に40分間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、カプセル液の固形分濃度が18.5%になるように濃度調節しジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液(a)を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定(LA-700, 堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で0.62  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0164】

##### <カプラー化合物乳化液(b)の調製>

酢酸エチル36.9部に下記カプラー化合物(E)7.0部とトリフェニルグアニジン(保土ヶ谷化学(株)製)14.0部、4,4'- $\text{m}$ -フェレンジイソプロピリデンジフェノール(商品名;ビスフェノールM(三井石油化学(株)製))14.0部、1,1-( $p$ -ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン 14部、3,3,3',3'-テトラメチルー5,5',6,6'-テトラ(1-プロピロキシ)-1,1'-スピロビスインダン3.5部、下記化合物(G) 3.5部、リン酸トリクレジル 1.7部、マレイン酸ジエチル0.8部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム(商品名パイオンA-41-C 70%メタノール溶液, 竹本油脂(株)製)4.5部を溶解し、混合液(VII)を得た。

別途アルカリ処理ゼラチン水溶液206.3部にイオン交換水107.3部を混合し、混合液(VIII)を得た。

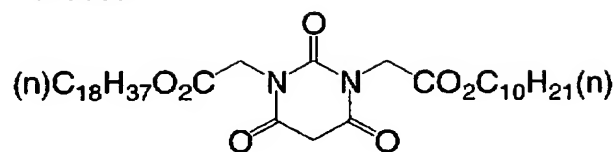
混合液(VIII)に混合液(VII)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製)を用いて40℃の下で乳化分散した。得られたカプラー化合物乳化物を減圧、加熱し、酢酸エチルを除去した後、固形分濃度が24.5重量%になるように濃度調節を行い、カプラー化合物乳化液(b)を得た。得られたカプラー化合物乳化液の粒径は粒径測定(LA-700, 堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で0.22  $\mu\text{m}$

であった。

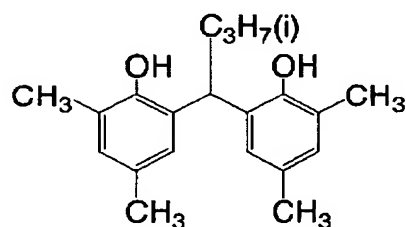
【0165】

【化32】

カプラー化合物E



化合物 (G)



【0166】

<塗布液(b)の調製>

前記ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液(a)および前記カプラー化合物分乳化液(b)を、内包しているカプラー化合物/ジアゾ化合物の重量比が1.9/1になるように混合した。さらに、ポリスチレンスルホン酸(一部水酸化カリウム中和型)水溶液(5重量%)をカプセル液量10部に対し、0.2部、0.1重量%の前記オキソノール染料化合物(1-1)水溶液を0.12部になるように混合し、感熱記録層用塗布液(b)を得た。

【0167】

(3)シアン感熱記録層液の調整

<電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液(c)の調製>

酢酸エチル18.1部に、下記電子供与性染料(H)8.0部、1-メチルプロピルフェニルフェニルメタンおよび1-(1-メチルプロピルフェニル)-2-フェニルエタンの混合物(商品名;ハイゾールSAS-310,日本石油(株)製)8.0部、下記化合物(I)(商品名;Irgaperm2140 チバガイギー(株)の商品名)8.0部を添加し加熱して均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジ

イソシアネート/トリメチロールプロパン付加物（商品名；タケネートD110N(75重量%酢酸エチル溶液), 武田薬品工業(株)製)7.2部とポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(商品名；ミリオネートMR-200, 日本ポリウレタン工業(株)製)5.3部を添加し、均一に攪拌し混合液(IX)を得た。

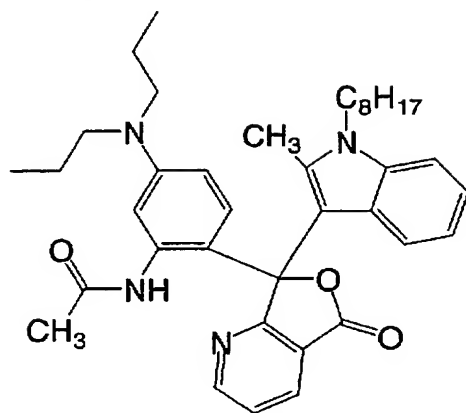
別途、前記フタル化ゼラチン水溶液28.8部にイオン交換水9.5部、Scrapp AG-8(50重量%)日本精化(株)製)0.17部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(10%水溶液)4.3部を添加混合し、混合液(X)を得た。

混合液(X)に混合液(IX)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製)を用いて40℃の下で乳化分散した。得られた乳化液に水50部、テトラエチレンペンタミン0.12部を加え均一化し、65℃下で攪拌し酢酸エチルを除去しながら3時間カプセル化反応を行ないカプセル液の固形分濃度が33%になるように濃度調節しマイクロカプセル液を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定(LA-700, 堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で1.00  $\mu$ mであった。更に上記マイクロカプセル液100部に対して、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25%水溶液(商品名；ネオペレックスF-25、花王(株)製)3.7部と4,4'-ビス(トリアジニルアミノ)スチルベン-2,2'-ジスルホン誘導体を含む蛍光増白剤(商品名；Kaycoll BXNL、日本曹達(株)製)を4.3部添加して均一に攪拌してマイクロカプセル分散液(c)を得た。

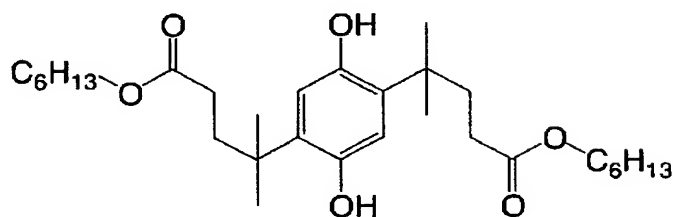
【0168】

## 【化 3 3】

## 電子供与性染料 (H)



## 化合物 (I)



## 【0169】

## ＜電子受容性化合物分散液(c)の調製＞

前記フタル化ゼラチン水溶液11.3重量部にイオン交換水30.1重量部、4, 4'- (p-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール(商品名; ビスフェノールP、三井石油化学(株)製) 15重量部、2重量%-2-エチルヘキシルコハク酸ナトリウム水溶液3.8重量部を加えて、ボールミルにて一晩分散した後、分散液を得た。この分散液の、固形分濃度は26.6重量%であった。

上記分散液100重量部に、前記アルカリ処理ゼラチン水溶液45.2重量部加えて、更に0.1%メチルバイオレット水溶液0.65重量部添加し、30分攪拌した後、分散液の固形分濃度が23.5%となるようにイオン交換水を加えて電子受容性化合物分散液(c)を得た。

## 【0170】

## ＜塗布液(c)の調製＞

前記電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液(c)および前記電子受容性

化合物分散液(c)を、電子受容性化合物/電子供与性染料前駆体の重量比が10/1になるように混合し、塗布液(c)を得た。

### 【0171】

#### <中間層用塗布液の調製>

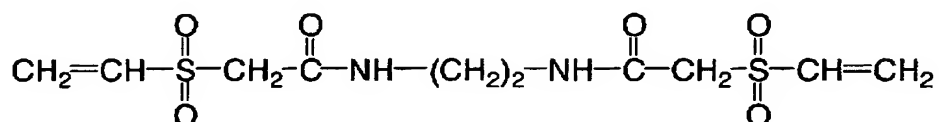
アルカリ処理低イオンゼラチン(商品名; #750ゼラチン, 新田ゼラチン(株)製)100.0部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン(3.5%メタノール溶液, 大東化学工業所(株)製)2.857部、水酸化カルシウム0.5部、イオン交換水521.643部を混合し、45℃にて溶解し、中間層作成用ゼラチン水溶液を得た。

前記中間層作成用ゼラチン水溶液10.0部、(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン)ブチルスルホン酸ナトリウム(三協化学(株)製 2.0重量%水溶液)0.05部、硼酸(4.0重量%水溶液)1.5部、ポリスチレンスルホン酸(一部水酸化カリウム中和型)水溶液(5重量%)0.19部、下記化合物(J)(和光純薬(株)製)の4重量%水溶液3.42部、下記化合物(J')の4重量%水溶液1.13部、イオン交換水0.67部を混合し、中間層用塗布液とした。

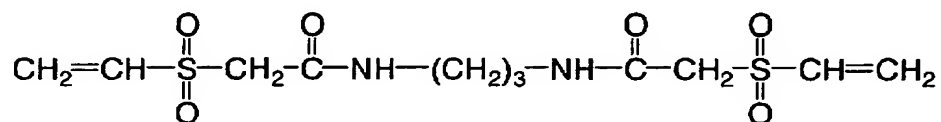
### 【0172】

#### 【化34】

##### 化合物(J)



##### 化合物(J')



### 【0173】

#### <光透過率調整層用塗布液の調製>

(iii-1)紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液の調製

酢酸エチル71部に紫外線吸収剤前駆体として[2-アリル-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-t-オクチルフェニル]ベンゼンスルホナート14.5部、2,2'-t-オクチルハイドロキノン5.0部、燐酸トリクレジル1.9部、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー(商品名:MSD-100,三井化学(株)製)5.7部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム(商品名パイオニンA-41-C (70%メタノール溶液),竹本油脂(株)製)0.45部を溶解し均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物(商品名;タケネートD110N(75重量%酢酸エチル溶液),武田薬品工業(株)製)54.7部を添加し、均一に攪拌し紫外線吸収剤前駆体混合液(VII)を得た。

別途、イタコン酸変性ポリビニルアルコール(商品名:KL-318,クラレ(株)製)52部に30重量%燐酸水溶液8.9部、イオン交換水532.6部を混合し、紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液用PVA水溶液を作成した。

#### 【0174】

前記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液用PVA水溶液516.06部に前記紫外線吸収剤前駆体混合液(VII)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製)を用いて20℃の下で乳化分散した。得られた乳化液にイオン交換水254.1部を加え均一化した後、40℃下で攪拌しながら3時間カプセル化反応を行った。その後、イオン交換樹脂アンバーライトMB-3(オルガノ(株)製)94.3部を加え、更に1時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除きカプセル液の固形分濃度が13.5%になるように濃度調節した。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定(LA-700,堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で $0.23 \pm 0.05 \mu\text{m}$ であった。このカプセル液859.1部にカルボキシ変性スチレンブタジエンラテックス(商品名:SN-307,(48重量%水溶液),住友ノーガタック(株)製)3.0部、イオン交換水39.5部を混合し、紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液を得た。

#### 【0175】

##### (iii-2) 光透過率調整層用塗布液の調製

前記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液1000部、メガファックF-120,5重量%水溶液,大日本インキ化学工業(株)5.2部、4重量%水酸化ナトリウム水溶液7.75部、(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン)ブチルスルホン酸ナトリウム(

三協化学(株)製 2.0重量%水溶液)73.39部を混合し、光透過率調整層用塗布液を得た。

#### 【0176】

##### <保護層用塗布液の調製>

##### (iv-1)保護層用ポリビニルアルコール溶液の作成

ビニルアルコール-アルキルビニルエーテル共重合物(商品名:EP-130,電気化学工業(株)製)160部、アルキルスルホン酸ナトリウムとポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸エステルの混合液(商品名:ネオスコアCM-57,(54重量%水溶液),東邦化学工業(株)製)8.74部、イオン交換水3832部を混合し、90℃のもとで1時間溶解し均一な保護層用ポリビニルアルコール溶液を得た。

#### 【0177】

##### (iv-2)保護層用顔料分散液の作成

硫酸バリウム(商品名:BF-21F,硫酸バリウム含有量93%以上,堺化学工業(株)製)8部に陰イオン性特殊ポリカルボン酸型高分子活性剤(商品名:ポイズ532A(40重量%水溶液),花王(株)製)0.25部、イオン交換水11.8部を混合し、ダイノミルにて分散して保護層用顔料分散液を作成した。この分散液は粒径測定(LA-910,堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で $0.15\mu\text{m}$ 以下であった。

上記硫酸バリウム分散液45.6部に対し、コロイダルシリカ(商品名:スノーテックスO(20重量%水分散液)、日産化学(株)製)8.1部を添加して目的の分散物を得た。

#### 【0178】

##### (iv-3)保護層用マット剤分散液の作成

小麦澱粉(商品名:小麦澱粉S,新進食料工業(株)製)220部に1-2ベンズイソチアゾリン3オンの水分散物(商品名:PROXEL B.D,I.C.I(株)製)3.81部、イオン交換水1976.19部を混合し、均一に分散し、保護層用マット剤分散液を得た。

#### 【0179】

##### (iv-4)保護層用塗布ブレンド液の調製

前記保護層用ポリビニルアルコール溶液1000部にメガファックF-120,5重量%水溶液,大日本インキ化学工業(株)40部、(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレ



ン)ブチルスルホン酸ナトリウム(三協化学(株)製 2.0重量%水溶液)50部、前記保護層用顔料分散液49.87部、前記保護層用マツト剤分散液16.65部、ステアリン酸亜鉛分散液(商品名:ハイドリンF115, 20.5重量%水溶液, 中京油脂(株)製)48.7部、イオン交換水280部を均一に混合し保護層用塗布ブレンド液を得た。

### 【0180】

下塗り層つき支持体

<下塗り層液の作製>

酵素分解ゼラチン(平均分子量:10000、PAGI法粘度:15mP、PAGI法ゼリー強度:20g)40部をイオン交換水60部に加えて40℃で攪拌溶解して下塗り層用ゼラチン水溶液を調製した。

別途水膨潤性の合成雲母(アスペクト比:1000、商品名:ソマシフME100, コープケミカル社製)8部と水92部とを混合した後、ビスコミルで湿式分散し、平均粒径が $2.0\mu\text{m}$ の雲母分散液を得た。この雲母分散液に雲母濃度が5重量%となるように水を加え、均一に混合し、所望の雲母分散液を調製した。

### 【0181】

40℃の40重量%の前記ゼラチン水溶液100部に、水120部およびメタノール556部を加え、十分攪拌混合した後、5重量%前記雲母分散液208部を加えて、十分攪拌混合し、1.66重量%ポリエチレンオキサイド系界面活性剤9.8部を加えた。そして液温を35℃から40℃に保ち、エポキシ化合物のゼラチン硬膜剤7.3部を加えて下塗り層用塗布液(5.7重量%)を調製し、下塗り用塗布液を得た。

### 【0182】

<下塗り層つき支持体の作製>

LBPS 50部LBPK 50部からなる木材パルプをディスクリファイナーによりカナデアンプリーネス300ccまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、硫酸アルミニウム1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部をいずれもパルプに対する絶乾重量比で添加し長網抄紙機により坪量 $114\text{ g/m}^2$ の原紙を抄造しカレンダー処理によって厚み $100\mu\text{m}$ に調整した。

次に原紙の両面にコロナ放電処理を行った後、溶融押し出し機を用いてポリエ

チレンを樹脂厚  $36\ \mu\text{m}$  となるようにコーティングしマット面からなる樹脂層を形成した（この面をウラ面と呼ぶ）。次に上記樹脂層を形成した面とは反対側に溶融押し出し機を用いてアナターゼ型二酸化チタンを 10 重量% 及び微量の群青を含有したポリエチレンを樹脂厚  $50\ \mu\text{m}$  となるようにコーティングし光沢面からなる樹脂層を形成した（この面をオモテ面と呼ぶ）。ウラ面のポリエチレン樹脂被覆面にコロナ放電処理した後、帯電防止剤として酸化アルミニウム（商品名；アルミナゾル 100、日産化学工業（株）製）／二酸化珪素（商品名；スノーテックス 0、日産化学工業（株）製）＝1／2（重量比）を水に分散させて乾燥後の重量で  $0.2\ \text{g}/\text{m}^2$  塗布した。次にオモテ面のポリエチレン樹脂被覆面にコロナ放電処理した後、上記下塗り液を雲母の塗布量が  $0.26\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように塗布し、下塗り層つき支持体を得た。

### 【0183】

#### <各感熱記録層用塗布液の塗布>

前記下塗り層つき支持体の上に、下から、前記感熱記録層用塗布液(c)、前記中間層用塗布液、前記感熱記録層用塗布液(b)、前記中間層用塗布液、前記感熱記録層用塗布液(a)、前記光透過率調整層用塗布液、前記保護層用塗布液の順に7層同時に連続塗布し、 $30^\circ\text{C}$  湿度30%、および $40^\circ\text{C}$  湿度30%の条件でそれぞれ乾燥して多色感熱記録材料を得た。

この際前記感熱記録層用塗布液(a)の塗布量は液中に含まれるジアゾ化合物(A)の塗布量が固形分塗布量で  $0.078\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように、同様に前記感熱記録層用塗布液(b)の塗布量は液中に含まれるジアゾ化合物(D)の塗布量が固形分塗布量で  $0.206\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように、同様に前記感熱記録層用塗布液(c)の塗布量は液中に含まれる電子供与性染料(H)の塗布量が固形分塗布量で  $0.355\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように塗布を行った。

また、前記中間層用塗布液は(a)と(b)の間は固形分塗布量が  $2.39\ \text{g}/\text{m}^2$ 、(b)と(c)の間は固形分塗布量が  $3.34\ \text{g}/\text{m}^2$ 、前記光透過率調整層用塗布液は固形分塗布量が  $2.35\ \text{g}/\text{m}^2$ 、保護層は固形分塗布量が  $1.39\ \text{g}/\text{m}^2$  となるように塗布を行った。

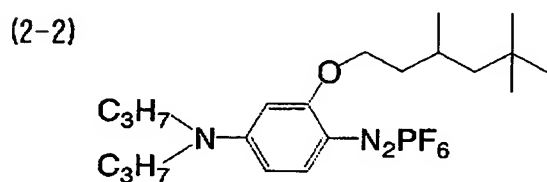
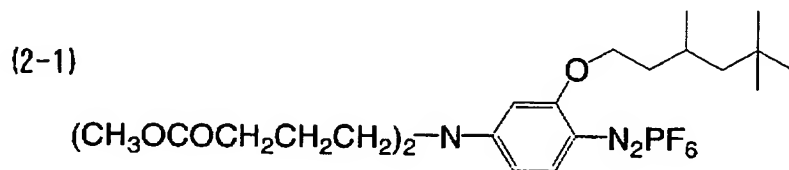
### 【0184】

(実施例 2 ～)

マゼンダ感熱記録層のジアゾニウム塩とオキソノール染料を表1に示す如く代えた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を得た。

【0 1 8 5】

【化 3 5】



**【 0 1 8 6 】**

(評価方法)

作成した感熱記録材料を45℃で10日間加熱した後、富士写真フイルム（株）製デジタルプリンター「NC370D」にて白色画像を印字し、目視で観察するとともにX-RITE938（光源D65、視野角10℃）にて測定した。

【 0 1 8 7 】

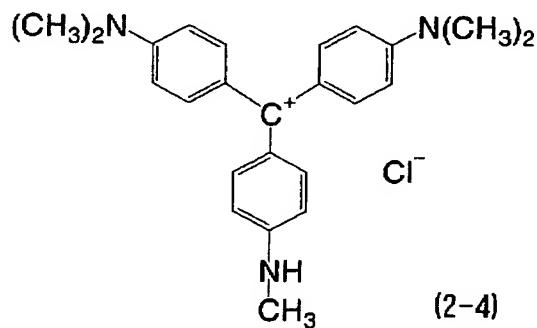
【表 1】

	マゼンタ 感熱記録層 ジアゾニウム 塩	オキシノール染料	添加量	L*	a*	b*	目視での 白さ
実施例1	(2-1)	(1-1)	0.13部	91.1	0.9	-6.7	○
実施例2	(2-1)	(1-2)	0.13部	91.1	0.8	-7.0	○
実施例3	(2-1)	(1-1)	0.20部	91.1	1.4	-6.9	○
実施例4	(2-1)	(1-2)	0.20部	91.0	1.2	-7.2	○
実施例5	(2-2)	(1-1)	0.13部	91.1	0.9	-6.7	○
実施例6	(2-2)	(1-2)	0.13部	91.6	0.9	-7.0	○
実施例7	(2-1)	(1-3)	0.13部	91.0	0.7	-6.7	○
比較例1	(2-1)	添加なし	添加なし	91.3	-0.4	-5.9	×
比較例2	(2-2)	添加なし	添加なし	91.3	-0.2	-5.9	×
比較例3	(2-1)	(2-4)	0.13部	91.0	0	-7.0	×

【0188】

【化36】

オキシノール以外の比較例



【0189】

上記表から判るように、本発明の感熱記録材料は、緑色のステインの問題が実害が無いレベルまで軽減され、目視での白さは問題がなかった。

【0190】

【発明の効果】

本発明の感熱記録材料を用いれば、緑色のステインの問題が実害が無いレベルまで軽減される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 緑色のステインの問題が解決された感熱記録材料の提供。

【解決手段】 支持体上に、ジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩と反応して発色させるカプラー化合物を含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、オキソノール染料を含有することを特徴とする感熱記録材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 9 1 8 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社